

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

Departamento de Cristalografía y Mineralogía



**ESTUDIO INTEGRADO DE LA CRISTALIZACIÓN
DE SOLUCIONES SÓLIDAS NO IDEALES:
(Ca,M)CO₃(M=Ba,Sr,Mn)**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

José Manuel Astilleros García - Monge

Bajo la dirección de los doctores

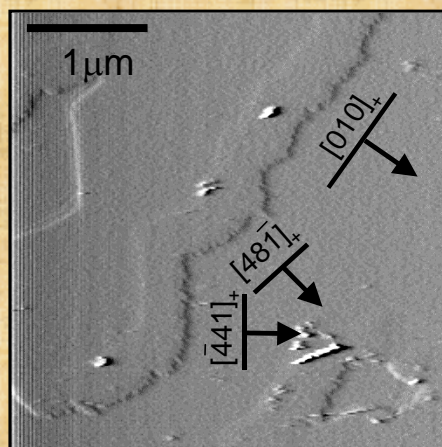
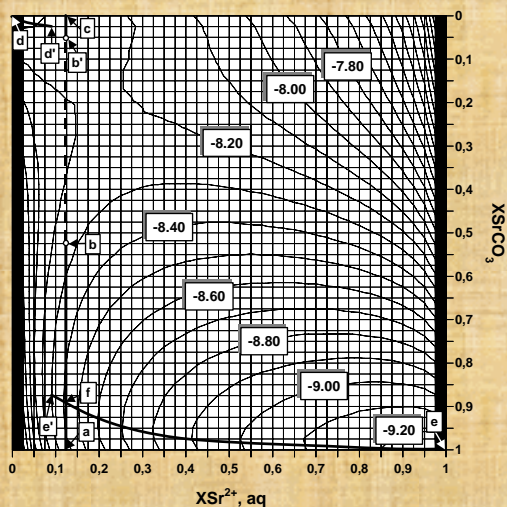
Lourdes Fernández Díaz

Carlos Manuel Pina Martínez

Madrid, 2001

ISBN: 84-669-1773-X

ESTUDIO INTEGRADO DE LA CRISTALIZACIÓN DE SOLUCIONES SÓLIDAS NO IDEALES: $(\text{Ca}, \text{M})\text{CO}_3$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}, \text{Mn}$)



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS GEOLÓGICAS

DPTO. DE CRISTALOGRAFÍA Y MINERALOGÍA

**ESTUDIO INTEGRADO DE LA CRISTALIZACIÓN
DE SOLUCIONES SÓLIDAS NO IDEALES:
(Ca,M)CO₃ (M=Ba, Sr, Mn)**

JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE

MADRID, 2001

Tesis Doctoral presentada en el Departamento de Cristalografía y Mineralogía por JOSÉ MANUEL ASTILLEROS GARCÍA-MONGE, bajo la dirección de los doctores LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ y CARLOS MANUEL PINA MARTÍNEZ.

Dra. LURDES FERNÁNDEZ DÍAZ

Dr. CARLOS M. PINA MARTÍNEZ

*El detalle íntimo y preciso sirve como
deleite por sí mismo, y también como
trampolín para discurrir sobre
generalidades de mayor alcance*

Stephen Jay Gould

Agradecimientos

Quisiera expresar mi más profundo agradecimiento a todas las personas que me han rodeado durante la realización de este trabajo.

Este trabajo no habría podido realizarse sin la colaboración de mis dos directores de Tesis, Lurdes y Carlos. Son muchas cosas las valoro de ellos, pero quizás, la más importante de todas (dejando aparte su indudable calidad humana) es su pasión por la ciencia. No puedo imaginarme nada más estimulante para un doctorando que unos directores entusiasmados con su trabajo.

Gracias también a todas las personas que en el departamento se interesaron por mi trabajo, en especial Conchi, Mireya y a los compañeros de doctorado que me han acompañado en estos cuatro años: Mina, Iván, Rosana, Elena, Tomás, Ruth, Cristina, Cristinita, María Jesús, Eugenia, Hanan y José Ramón.

También quisiera mencionar a Paloma, una persona excelente sin la cual el departamento ya no es el mismo. ¡Te echamos de menos!

A Oscar, a quien le deseo mucha suerte en su tesis.

A mis nuevos compañeros del CEU-San Pablo, muy especialmente a Olga y Miguel Angel, y por supuesto, al resto de profesores y doctorandos: Maxi, Noelia, María, Sonia, Bárbara, Gema, Flaviano, Juan Antonio, Ulises y Alois.

Un agradecimiento muy especial al Profesor Andrew Putnis, quien me dio la oportunidad de trabajar en el Instituto de Mineralogía de la Universidad de Münster. Mi experiencia allí fue extraordinaria, fructífera e inolvidable. Quisiera expresar también mis agradecimientos a Udo, Ute, Killian, Richard, Viktor, Jose y Christine por su excelente acogida.

También a la gente de Oviedo: Manolo Prieto, Angelines y Rut, con los que he compartido buenos momentos en congresos y también mucha ciencia.

Quiero dar las gracias a mis compañeros de promoción, con los que a pesar de las lógicas dificultades, aún mantengo el contacto: Josemi, Alejandro, David, Nuria, Fabián, Edurne, Rocío, Miguel, Cristina, Fernando, Jacobo, Charli y Alfonso.

Gracias a todos mis amigos. Sobre todo a Javi, Alicia, Antonio, Begoña, Oscar, Capi y Antonio. También a mis compañeros de ajedrez y a mis amigos de Argentina, especialmente a Laura.

Por supuesto, no puedo olvidarme de mis padres, que me han apoyado en todo momento y quienes han sufrido en mayor medida mis agobios y mis momentos de mal humor. Gracias también a Mari Pili, Mari Jose, Cesar, Mario y Juanma y por supuesto, a mi sobrino Cesar, que es la alegría de la familia. También doy las gracias a mis tíos y a mi primas.

Índice

-1-

Introducción, objetivos y estructura

1.1.- Introducción	17
1.2.- Objetivos	23
1.3.- Estructura	25

-2-

Termodinámica de los sistemas solución sólida-solución acuosa

2.1.- Introducción	29
2.2.- Equilibrio termodinámico y representación	30
2.2.1.- Equilibrio termodinámico	30
2.2.1.1.- Coeficiente de reparto	34
2.2.1.2.- Producto de solubilidad total	35
2.2.2.- Representación	37
2.2.2.1.- Diagrama de Lippmann	37
2.2.2.2.- Diagrama de Roozeboom	38
2.3.- Estados de saturación y sobresaturación en sistemas SS-SA.	
Representaciones gráficas	40
2.3.1.- Introducción	40
2.3.2.- Estado de saturación de cualquier miembro de la solución sólida. Representación	42
2.3.3.- Sobresaturación. Proyección de soluciones en el espacio $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq} - X_{CA}$	44

-3-

Comportamiento de equilibrio en los sistemas (Ba,Ca)CO₃-H₂O, (Sr,Ca)CO₃-H₂O y (Mn,Ca)CO₃-H₂O

3.1.- Sistema (Sr,Ca)CO ₃ -H ₂ O	53
3.2.- Sistema (Ba,Ca)CO ₃ -H ₂ O	58
3.3.- Sistema (Mn,Ca)CO ₃ -H ₂ O	65
3.4.- Cálculo de la especiación	67

Formación a escala molecular de soluciones sólidas

4.1.- Microscopio de Fuerza Atómica: fundamentos y aplicación a la Mineralogía	73
4.1.1.- Introducción	73
4.1.2.- Fundamentos de la Microscopía de Fuerza Atómica	75
4.1.3.- Aplicación del AFM a la mineralogía	84
4.2.- Formación de soluciones sólidas sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita	86
4.2.1.- La superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con aire	86
4.2.2.- Disolución y crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita	90
4.2.3.- Sistema (Ba,Ca)CO ₃ -H ₂ O	98
4.2.4.- Sistema (Sr,Ca)CO ₃ -H ₂ O	112
4.2.5.- Sistema (Mn,Ca)CO ₃ -H ₂ O	136
4.3.- Discusión	156

Cristalización de (Ba,Ca)CO₃ y BaCa(CO₃)₂ en sistemas acuosos difusión-reacción

5.1.- Introducción	189
5.2.- Experimental	190
5.2.1.- Experimentos de crecimiento	190
5.2.2.- Técnicas de identificación y caracterización de sólidos	193
5.2.3.- Transferencia de masa	194
5.3.- Resultados	195
5.3.1.- Transferencia de masa	195
5.3.2.- Posición del primer precipitado	199
5.3.3.- El problema de la sobresaturación en el sistema (Ba,Ca)CO ₃ -H ₂ O	204
5.3.4.- Composición, estructura y morfología de los cristales	206
5.4.- Discusión	219
5.4.1.- Sobresaturación	219
5.4.2.- Composición de los núcleos	221

5.4.3.- Evolución composicional de los cristales	222
5.4.4.- Morfología	224

-6-

Discusión

Discusión	229
-----------	-----

-7-

Conclusiones

Conclusiones	237
--------------	-----

-8-

Bibliografía

Bibliografía	243
--------------	-----

-9-

Apéndices

Apéndice 1. Cálculo de la especiación en soluciones acuosas.	259
Apéndice 2. Construcción de diagramas $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq} - X_{CA}$.	263
Apéndice 3. Representación de distintos estados termodinámicos en el plano $X_{C, aq} - X_{CA}$: una digresión.	269
Apéndice 4. Método de Sverjensky y Molling.	275

-1-

INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

1. INTRODUCCIÓN, OBJETIVOS Y ESTRUCTURA

1.1.- Introducción

1.2.- Objetivos

1.3.- Estructura

1.1.- Introducción

Los procesos de cristalización que implican la formación de soluciones sólidas a partir de soluciones acuosas tienen gran interés en distintas disciplinas, tanto en ciencias de la tierra como en ciencias de materiales y química. Así por ejemplo, el contenido de elementos menores y traza en minerales, a menudo resultado de la co-precipitación de dos fases isomorfas, es utilizado con frecuencia en petrología de carbonatos y rocas de origen químico y bioquímico como guía para construir modelos de paragénesis y diagenéticos (Veizer, 1983), así como para la interpretación de medios deposicionales y la composición de paleoaguas (Lorens, 1981; Mucci y Morse, 1983). Sin embargo es, quizá, en el campo del medioambiente donde el estudio de este tipo de procesos está adquiriendo mayor protagonismo. Mediante diversos mecanismos, denominados genéricamente de “sorción”, determinados minerales pueden atrapar elementos tóxicos y/o radioactivos presentes en las aguas y retardar su migración. Estos mecanismos implican la incorporación de iones extraños como impurezas en las superficies minerales, ya sea por precipitación en la superficie del mineral de una fase adherente distinta, por adsorción, por absorción o difusión hacia el interior del sólido y, por supuesto, por co-precipitación, con la consiguiente formación de una solución sólida.

El efecto que las impurezas ejercen sobre los procesos de cristalización mineral no afecta únicamente a las composiciones de las fases sólidas y acuosas. La presencia de una pequeña cantidad de impurezas en el medio cristalino puede, además, modificar el hábito cristalino (van Rosmalen y Bennema, 1990; Sangwal y Rodriguez-Clemente, 1991; Davey, 1986), la velocidad de crecimiento de las

caras de un cristal (Owczarek y Sangwal, 1990; Davey y Mullin, 1974; Chernov y Malkin, 1988), variar las velocidades de avance de los escalones (Huttenhuis y Oudenampsen, 1988; Yokotami et al., 1987), dar lugar a “zonas muertas” en las que se produce un cese del avance de los escalones (Dugua y Simon, 1978; Chernov y Malkin, 1988), alterar los procesos de nucleación y precipitación, inducir la formación de fases metaestables (Fernández-Díaz et al., 1996; Astilleros et al., 2000a), provocar cambios en el mecanismo de crecimiento (Pina et al., 2000a) e inducir el desarrollo de fenómenos de transformación mineral (Pina et al., 2000b). Todos estos efectos y las posibles interacciones entre los mismos se resumen en el modelo de la figura 1.1.

Como se desprende del diagrama, el proceso de cristalización en un sistema SS-SA es muy complejo. Como paso previo al estudio de los fenómenos de cristalización es necesario caracterizar el medio de cristalización, es decir, conocer **la distribución de las distintas especies químicas en la solución acuosa**. Este problema generalmente se reduce a resolver un sistema no lineal de ecuaciones compuesto por los balances de masas, el balance de cargas y las constantes de equilibrio de todos los complejos que se puedan formar en la solución.

También es imprescindible abordar un problema más global: **la caracterización termodinámica del sistema SS-SA**. La termodinámica no sólo indica qué fases son las más estables bajo las condiciones de presión, temperatura y composición del sistema en estudio, sino también qué grado de sustitución iónica admite una fase sólida, sin que se produzcan situaciones de metaestabilidad. Desgraciadamente, los datos termodinámicos de muchas soluciones sólidas son escasos. Además, los modelos basados exclusivamente en consideraciones termodinámicas tienen una utilidad limitada, pues los factores cinéticos pueden alterar el comportamiento real del sistema. El parámetro fundamental que va a condicionar la cinética de los procesos de nucleación y crecimiento cristalino es la **sobresaturación**. Por ello, es importante evaluar el

grado de sobresaturación del sistema con respecto a todo el rango de la solución sólida.

Una vez realizada una caracterización global de un sistema SS-SA, tanto desde el punto de vista termodinámico como cinético, el siguiente aspecto que debe abordarse es la conducta de crecimiento cristalino de la fase sólida, cuya composición es variable dentro de un rango más o menos amplio. El crecimiento cristalino en un sistema SS-SA tiene lugar exclusivamente en la interfase **sólido-solución**, la cual avanza mediante la incorporación de unidades de crecimiento de la solución circundante. Por tanto, la estructura cristalina de la superficie, su rugosidad, la densidad de lugares activos de crecimiento, la presencia o ausencia de defectos sobre ella, así como sus propiedades y afinidades químicas con los iones presentes en el medio son aspectos que no deben ser ignorados en un modelo de cristalización.

Por otra parte, el aporte de unidades de crecimiento a la superficie está fuertemente condicionado por los mecanismos de transporte (convección, difusión, advección) que operan en el medio de cristalización. Ello puede influir decisivamente en los procesos de cristalización. Por ejemplo, la nucleación se ve significativamente inhibida si el transporte se produce exclusivamente por difusión, como ocurre en medios porosos (Prieto et al., 1994; Putnis et al., 1995).

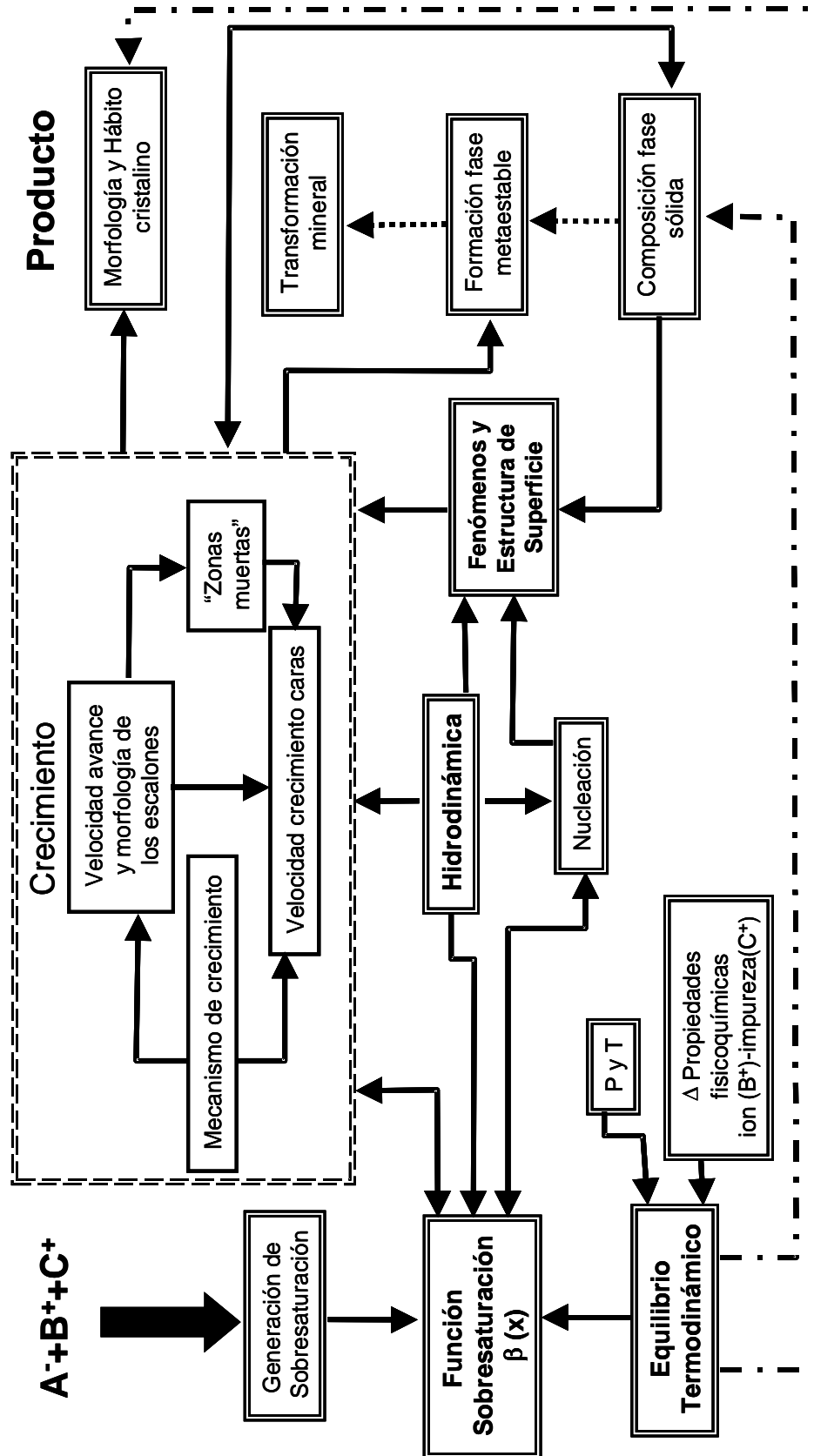


Figura 1.1. Interacciones entre los parámetros que controlan el crecimiento cristalino en sistemas SS-SA

Este trabajo se centra en el estudio de la cristalización en los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Estos sistemas poseen indudable interés por diversos motivos. Desde el punto de vista medioambiental, la substitución de calcio por manganeso, bario (elementos tóxicos) y ^{90}Sr (isótopo radioactivo) en los carbonatos podría mitigar su efecto contaminante. Además, la presencia de estos elementos en carbonatos de calcio puede proporcionar una valiosa información paleoambiental. Numerosos estudios han demostrado la existencia de una relación directa entre el contenido de bario en los sedimentos y la actividad biológica en los océanos (Goldberg y Arrhenius, 1958; Chow y Goldberg, 1960; Dyamond y Collier, 1996). Por otra parte, los aragonitos con Sr se utilizan para estudiar cambios en la paleohidrográficas costeras (Purdy et al., 1989) y en estudios de datación de paleotemperaturas de la superficie marina (Smith et al., 1979; Beck et al., 1992). Todas estas aplicaciones justifican de por sí un estudio detallado de los fenómenos de cristalización en estos sistemas. Sin embargo, el motivo que ha guiado la elaboración de este trabajo es bien distinto: se ha tratado de estudiar en profundidad y desde varios puntos de vista el efecto que Ba, Sr y Mn ejercen sobre el crecimiento cristalino a partir de soluciones sobresaturadas con respecto al carbonato de calcio. Todas las soluciones sólidas formadas en estos sistemas tienen en común el ser no ideales. Desde el punto de vista del crecimiento cristalino, esta propiedad resulta interesante pues el comportamiento de cristalización en presencia de este tipo de impurezas es sensiblemente más complejo y puede diferir substancialmente del observado en sistemas en los que se definen soluciones sólidas ideales. Además, los estudios de crecimiento realizados en este tipo de sistemas son muy escasos.

En este trabajo se ha estudiado la cristalización utilizando dos técnicas diferentes: la técnica del gel de sílice, en la que la cristalización tiene lugar en un sistema difusión-reacción y la cristalización sobre un substrato preexistente en solución libre. En este último caso se ha utilizado un microscopio de fuerza atómica (AFM) como herramienta de observación.

La técnica de crecimiento de cristales en geles se ha utilizado en las dos últimas décadas para simular procesos de cristalización natural en el laboratorio (García-Ruiz, 1982; García-Ruiz y Míguez, 1982; Henisch, 1989; Putnis et al., 1995). En esta técnica el gel constituye un medio poroso que elimina los procesos de convección y advección y garantiza que el transporte de masa se produzca exclusivamente por difusión. Esta técnica ha sido extensamente utilizada para cristalizar carbonatos y sulfatos de origen sedimentario. Estos trabajos han aportado interesante información sobre las condiciones de sobresaturación, relación de las concentraciones de los reactivos, etc. en las que se produce la cristalización en medios naturales (Prieto et al., 1988; Fernández-Díaz, 1989; Fernández-Díaz et al., 1996; González-Martín, 1997; Fernández González y Prieto, 1999a). La técnica de crecimiento en geles se ha empleado también en la cristalización de algunas de las soluciones sólidas más extendidas en medios sedimentarios, como $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$ y $(\text{Ba},\text{Sr})\text{CO}_3$ (Putnis et al., 1992; Prieto et al., 1993; Fernández-González, 1996). Las peculiares condiciones en las que se desarrolla la cristalización en esta técnica (movilidad limitada y muy alta sobresaturación) han conducido a la obtención de cristales de soluciones sólidas que muestran distintos patrones de zonado (progresivo, oscilatorio, sectorial etc). La combinación de los datos sobre fisicoquímica del medio de cristalización, de las características termodinámicas de las soluciones sólidas y de las composiciones de los cristales obtenidos han permitido extraer importantes conclusiones sobre los factores que conducen al desarrollo de zonados (Fernández-González y Prieto, 1999b) y sobre la influencia de la sobresaturación del sistema en el coeficiente de reparto efectivo (Prieto et al., 1997). Todos estos aspectos se han tenido en cuenta a la hora de elegir esta técnica para desarrollar parte del trabajo que constituye esta tesis.

La historia de la ciencia ofrece numerosos ejemplos que ilustran cómo la invención de una nueva técnica o instrumento ha revolucionado distintas áreas del conocimiento científico. Este es el papel que está jugando en la actualidad el Microscopio de Fuerza Atómica (AFM) en relación con el estudio de las superficies de los materiales en general y minerales en particular. La posibilidad

que ofrece de obtener imágenes *in situ* de superficies creciendo o disolviéndose a escala atómica ha convertido a este microscopio en una herramienta muy interesante para la investigación en el campo del crecimiento cristalino. Aunque las teorías del crecimiento cristalino a escala molecular (el modelo de crecimiento en espiral (Burton y Cabrera, 1949; Cabrera y Burton, 1949; Frank, 1949 y el crecimiento bidimensional (Volmer, 1939)) estaban desarrolladas mucho antes de la aparición de la Microscopía de Fuerza Atómica, esta técnica está permitiendo contrastar las teorías clásicas del crecimiento cristalino, conocer sus limitaciones y evaluar la influencia que ejerce la estructura de la superficie y su microtopografía sobre su propio desarrollo y el de otras fases. Esta técnica ha sido una herramienta básica en el desarrollo de este trabajo.

1.2.- Objetivos

Un estudio integrado que abarque todos los aspectos del proceso de la cristalización en presencia de impurezas se presenta como una tarea ardua. Como se ha comentado en la introducción, la elaboración de un modelo coherente del comportamiento observado en un sistema SS-SA requiere conocer la termodinámica, la cinética, los procesos superficiales, la cristalografía de las fases implicadas etc. Como es lógico, las dificultades se multiplican cuando no se conocen bien las estructuras cristalinas de las fases sólidas presentes ni propiedades termodinámicas básicas como el producto de solubilidad. Con parte de estos problemas se enfrenta este trabajo.

El principal objetivo de este trabajo es el estudio e interpretación de los fenómenos de cristalización en los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Se ha pretendido realizar una síntesis entre los resultados obtenidos a escala molecular (experimentos de AFM) y los resultados “macroscópicos” que ofrecen los experimentos de cristalización en geles, siempre teniendo en cuenta las propiedades específicas de cada uno de estos sistemas (crecimiento en solución libre frente a crecimiento en solución confinada, crecimiento sobre sustrato frente a nucleación homogénea, etc).

Este objetivo general se puede dividir en los siguientes objetivos parciales:

- a) Desarrollo de un nuevo modelo gráfico que exprese adecuadamente la termodinámica de este tipo de sistemas. Previo a ello, se define el estado de saturación de una solución acuosa de composición $B^+/(B^++C^+)$ con respecto a cualquier composición de la solución sólida. Dicho estado puede representarse mediante una superficie (superficie de saturación) en un diagrama tridimensional cuya proyección en uno de sus planos va a definir un diagrama de Roozeboom mejorado, que además de representar los distintos pares de equilibrio, contiene información acerca de la solución sólida y permite estimar las composiciones de la solución sólida con respecto a las cuales una solución sólida está sobresaturada, saturada o subsaturada. Este gráfico se aplica al sistema $(Ca,Sr)CO_3$ en el que, como ocurre en el sistema $(Ba,Ca)CO_3$, los términos extremos estables, calcita y aragonito, cristalizan en sistemas diferentes. En este trabajo, se construirá también un diagrama que refleje el sistema en toda su complejidad.
- b) Estudio a escala molecular mediante el empleo de un Microscópio de Fuerza Atómica de los procesos de cristalización observados en los sistemas $(Ba,Ca)CO_3-H_2O$, $(Sr,Ca)CO_3-H_2O$ y $(Mn,Ca)CO_3-H_2O$.
- c) Estudio de la cristalización en el sistema $(Ba,Ca)CO_3-H_2O$ en sistemas difusión-reacción, prestando especial atención a los fenómenos de nucleación (momento, posición y densidad del primer precipitado) y crecimiento cristalino (composición, estructura y morfología). Se analiza el efecto que la sobresaturación y otros criterios de cristalización, como la igualdad de rango, ejercen sobre estos procesos. Los procesos de cristalización en geles de los otros dos sistemas $((Sr,Ca)CO_3-H_2O$ y $(Mn,Ca)CO_3-H_2O)$ ya han sido

estudiados por González-Martín (1997) y Fernández-González (1999a), respectivamente.

1.3.- Estructura

La tesis se ha estructurado en función de los objetivos señalados.

En el **capítulo 2** se describen los sistemas SS-SA desde el punto de vista de la termodinámica según los siguientes apartados:

- a) Equilibrio en sistemas SS-SA: se revisan básicamente las condiciones de equilibrio termodinámico, y sus diferentes modelos gráficos de representación: diagrama de Lippmann y de Roozeboom. También se analizan el concepto de coeficiente de reparto y la idealidad o no de la solución sólida: coeficientes de actividad.
- b) Se describen los estados de saturación y sobresaturación y sus proyecciones.

En el **capítulo 3** se describe de modo específico la conducta de equilibrio de los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. También se indican las constantes de equilibrio empleadas para el cálculo de especiación.

En el **capítulo 4** se detallan los fundamentos del AFM y los procedimientos experimentales empleados. También se detalla la estructura de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita, que es sobre la que se van a realizar los diferentes experimentos de crecimiento y disolución. Con el fin de introducir la técnica en el estudio de los carbonatos, se han realizado observaciones del comportamiento de la calcita en aire, así como de su disolución y crecimiento. A continuación se detallan los resultados obtenidos en el estudio de los distintos sistemas. Por último, se discuten los resultados obtenidos

Los experimentos realizados en geles y sus resultados se describen en el **capítulo 5**. En los diferentes subapartados se comentan los fundamentos de la técnica y se describen los experimentos de crecimiento realizados, las técnicas utilizadas en la caracterización de los sólidos y la transferencia de masa. En los resultados se estudian los aspectos espaciales y temporales de la conducta de nucleación, y la morfología, composición y estructura de los cristales obtenidos. El capítulo termina con una discusión de los resultados.

En el **capítulo 6** se realiza una discusión general de todos los resultados obtenidos. En el **capítulo 7** se redactan las conclusiones extraídas de este estudio. La bibliografía consultada se indica en el **capítulo 8**.

Por último, se añaden varios **apéndices** que desarrollan en detalle algunos aspectos teóricos o metodológicos mencionados en este trabajo. En el **apéndice 1** se describe detalladamente el problema de la especiación de las soluciones acuosas, y se propone un modelo que permite conocer las actividades de los iones libres necesarias para calcular el grado de sobresaturación. En el **apéndice 2** se describe la elaboración de diagramas $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq} - X_{CA}$ empleados en el capítulo 2. En el **apéndice 3** se resumen los estados termodinámicos más importantes descritos en sistemas SS-SA y se muestra su representación sobre la versión mejorada del diagrama de Roozeboom descrito en el capítulo 2. Por último, en el **apéndice 4** se describe la aproximación de Sverjensky y Molling (1992), utilizada para el cálculo de propiedades termodinámicas de fases difíciles de obtener experimentalmente.

-2-

TERMODINÁMICA DE LOS SISTEMAS
SOLUCIÓN SÓLIDA-SOLUCIÓN ACUOSA

2. Termodinámica de los sistemas solución sólida solución acuosa

2.1.- Introducción

2.2.- Equilibrio termodinámico y representación

2.2.1.- Equilibrio termodinámico

2.2.1.1.- Coeficiente de reparto

2.2.1.2.- Producto de solubilidad total

2.2.2.- Representación

2.2.2.1.- Diagrama de Lippmann

2.2.2.2.- Diagrama de Roozeboom

2.3.- Estados de saturación y sobresaturación en sistemas SS-SA. Representaciones gráficas

2.3.1.- Introducción

2.3.2.- Estado de saturación de cualquier miembro de la solución sólida. Representación

2.3.3.- Sobresaturación. Proyección de soluciones en el espacio $\log \Sigma T - X_{C, aq} - X_{CA}$

2.3.3.1.- Proyección en el plano $\log \Sigma T - X_{C, aq}$: diagrama de Lippmann modificado

2.3.3.2.- Proyección en el plano $\log \Sigma T - X_{CA}$: diagrama de Lippmann modificado

2.3.3.3.- Proyección en el plano $X_{C, aq} - X_{CA}$: diagrama de Roozeboom modificado

2.1.- Introducción

Se denomina solución sólida a la disolución de un componente en el interior de un sólido cristalino. Aunque todos estamos familiarizados con la idea de un sólido o un líquido disuelto en un líquido, el concepto de un sólido disuelto en otro es, desde luego, menos intuitivo. Sin embargo, no resulta arriesgado afirmar que todas las fases sólidas cristalinas formadas en la naturaleza así como las sintetizadas en el laboratorio son, en realidad, soluciones sólidas: estrictamente hablando los sólidos puros no existen. Efectivamente, por muy fuerte que sea la repulsión entre los átomos o moléculas que forman el sólido y las impurezas presentes en el medio de cristalización, la termodinámica indica que la formación de una solución sólida, aunque ésta sea muy restringida, siempre tendrá lugar.

Los fundamentos teóricos utilizados para explicar la miscibilidad en estado sólido son básicamente los mismos que aquellos que se aplican para describir la miscibilidad de un compuesto líquido en otro.

En este capítulo se revisan los conceptos básicos y los avances recientes en la modelización de sistemas SS-SA. En primer lugar, se define el equilibrio termodinámico y su representación. A continuación se comenta el problema de la sobresaturación y su importancia en los procesos de cristalización. Posteriormente se describen y discuten brevemente los principales estados termodinámicos y se propone un nuevo tipo de representación gráfica para los mismos. Finalmente se utilizan los conceptos explicados para describir en el siguiente capítulo los tres sistemas SS-SA estudiados en esta tesis: $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $\text{CaCO}_3\text{-BaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{CaCO}_3\text{-MnCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

2.2.- Equilibrio termodinámico y representación

2.2.1.- Equilibrio termodinámico

La función de estado que permite predecir la naturaleza del estado de equilibrio termodinámico en cualquier sistema químico (a presión y temperatura constante) es la energía libre de Gibbs, G . La posición de equilibrio viene definida por aquel estado que ofrece el menor valor posible de G .

En un sistema solución sólida-solución acuosa (SS-SA), con expresión general BA-CA- H_2O y donde BA y CA son las fases sólidas puras, es posible definir las siguientes reacciones químicas:



Las ecuaciones que definen el incremento de la energía libre G son:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[B^+][A^-]}{a_{BA}} \quad (2.3)$$

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[C^+][A^-]}{a_{CA}} \quad (2.4)$$

donde ΔG^0 es la energía libre estándar de Gibbs, T es la temperatura absoluta del sistema, R es la constante de los gases, $[A^-]$, $[B^+]$, $[C^+]$ son las actividades de A^- , B^+ y C^+ en la solución acuosa y a_{BA} y a_{CA} son las actividades de BA y CA en la fase sólida.

Cuando el sistema se encuentra en equilibrio, esto es $\Delta G = 0$, entonces:

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{[B^+][A^-]}{a_{BA}} \right)_{\text{equilibrio}} = \ln K_{BA} \quad (2.5)$$

$$-\frac{\Delta G^0}{RT} = \ln \left(\frac{[C^+][A^-]}{a_{CA}} \right)_{\text{equilibrio}} = \ln K_{CA} \quad (2.6)$$

donde K_{BA} y K_{CA} son las constantes de equilibrio o productos de solubilidad de los extremos puros de la solución sólida.

Las dos condiciones básicas que definen el equilibrio termodinámico en un sistema $BA-CA-H_2O$ serán, por tanto:

$$[B^+][A^-] = K_{BA} a_{BA} = K_{BA} X_{BA} \zeta_{BA} \quad (2.7)$$

$$[C^+][A^-] = K_{CA} a_{CA} = K_{CA} X_{CA} \zeta_{CA} \quad (2.8)$$

donde X_{BA} y X_{CA} son las fracciones molares de BA y CA en la fase sólida, y ζ_{BA} y ζ_{CA} son los coeficientes de actividad de la fase sólida.

La determinación de las actividades en la fase sólida y en la fase acuosa es esencial para la descripción termodinámica de sistemas SS-SA. El cálculo de los coeficientes de actividad de los iones presentes en una solución acuosa es relativamente simple y se puede realizar mediante sencillos programas de ordenador (ver apéndice 1).

Por el contrario, el cálculo de los coeficientes de actividad de los iones disueltos en un sólido es bastante más complicado. En este caso los iones se encuentran en el seno de un solvente con una estructura y composición química única. Puesto que las interacciones existentes entre el ion y el sólido (que son, en definitiva, las que van a definir la actividad de dicho ion) dependen principalmente de la estructura y composición del sólido, el cálculo del coeficiente de actividad debe hacerse individualmente para cada ion y cada sólido cristalino siendo, en principio, imposible, salvo en ocasiones y dentro de un mismo grupo cristalino (Lippmann, 1980), aplicar una ecuación o fórmula empírica general. La infinidad de combinaciones ion-solvente posibles y lo tedioso que resulta el cálculo de la actividad iónica explica la escasez de datos termodinámicos para este tipo de sistemas.

Las soluciones sólidas se clasifican en función del valor del coeficiente de actividad de la fase sólida. La mezcla **ideal** en el sólido tiene lugar cuando ζ vale 1 en todo el rango de composiciones (ley de Raoult). En este caso, la sustitución de B^+ por C^+ o viceversa resulta termodinámicamente estable en todo el rango de composiciones de la fase sólida. Las propiedades más importantes de B^+ y C^+ que van a determinar la idealidad de la mezcla son la electronegatividad, las estructuras cristalinas de los sólidos que los dos iones B^+ y C^+ tienden a formar con A^- y, sobre todo, los radios iónicos. Cuanto más parecidos son los iones B^+ y C^+ , más probable resulta que los valores de ζ permanezcan próximos a la unidad.

Como regla, es posible alcanzar un amplio rango de sustitución cuando la diferencia de tamaño entre ambos iones es inferior al 15%. Sin embargo, en el caso de estructuras cristalinas complejas, que poseen una mayor flexibilidad, la extensión de la solución sólida puede ser mayor (Putnis, 1992). Por otra parte, las altas temperaturas también favorecen un mayor grado de sustitución.

Cuando B^+ y C^+ son muy diferentes, la formación de la solución sólida se verá termodinámicamente desfavorecida y se producirá una desviación positiva de la ley de Raoult ($a_{BA} > X_{BA}$; $a_{CA} > X_{CA}$). En este caso, el valor de ζ varía con la composición del sólido. Esta variación se puede describir mediante las ecuaciones siguientes (Guggenheim, 1937; Redlich y Kister, 1948):

$$\ln \zeta_{BA} = X_{CA}^2 \left[a_0 - a_1 (3X_{BA} - X_{CA}) \dots \right] \quad (2.9)$$

$$\ln \zeta_{CA} = X_{BA}^2 \left[a_0 + a_1 (3X_{CA} - X_{BA}) \dots \right] \quad (2.10)$$

Los dos primeros coeficientes, a_0 y a_1 son normalmente suficientes para describir la dependencia de ζ con respecto a la composición. Si a_0 es suficiente para describir dicha dependencia, la solución sólida es **regular**, y las funciones que describen la relación entre ζ y la composición son simétricas con respecto a la fracción molar. Si para describir dicha relación es necesario utilizar a_0 y a_1 , entonces se define a la solución sólida como **subregular**. Si bien es cierto que el empleo de funciones polinómicas de mayor grado posibilita un ajuste mejor de los datos, el incremento del número de parámetros (a_2 , a_3 ...) no tiene por qué ofrecer necesariamente modelos físicos más realistas. Los valores de ζ dependen de la composición del sólido. Si el valor de X_{BA} es pequeño, de tal manera que solamente se ha producido una pequeña sustitución de BA , entonces ζ_{CA} , se aproximará a 1,0 y ζ_{BA} se desviará de este valor. A medida que X_{BA} se incrementa, ζ_{CA} tenderá, en general, a desviarse de la unidad, al tiempo que ζ_{BA} se aproximará a 1,0.

Es importante mencionar que aunque $\zeta_{BA} > 1$ ($\zeta_{CA} > 1$), el producto $\zeta_{BA}X_{BA}$ ($\zeta_{CA}X_{CA}$), es decir, la actividad, debe ser menor que la unidad en una solución sólida estable. Como consecuencia, la solubilidad del componente BA (o CA) en la solución sólida siempre será menor que la de este mismo componente en estado puro y, por tanto, más estable (ecuaciones (2.7) y (2.8)). En situaciones donde BA y CA resultan muy inmiscibles, esta condición se cumplirá en rangos de composición muy próximos a los miembros finales puros. Siguiendo este razonamiento, resulta sencillo comprobar que en el caso de soluciones sólidas ideales, la mezcla se verá favorecida en todo el rango de composiciones.

En el caso de soluciones sólidas regulares es posible encontrar una relación entre a_0 y el límite de miscibilidad X_m (Lippmann, 1980):

$$\ln \frac{1 - X_m}{X_m} = a_0(1 - 2X) \quad (2.11)$$

El hueco de miscibilidad tendrá lugar en el rango $X_m < X_{BA} < 1 - X_m$. En soluciones sólidas ideales $a_0 = 0$ y por tanto la mezcla se verá termodinámicamente favorecida en todo el rango de composiciones.

2.2.1.1.- Coeficiente de reparto

En geoquímica se utiliza a menudo el **coeficiente de reparto**, D_C , para expresar la partición de un catión C^+ entre la solución acuosa y la fase sólida $B_{1-x}C_xA$:

$$D_C = \frac{X_{CA}}{X_{BA}} \frac{[C^+]}{[B^+]} \quad (2.12)$$

Valores de D_C superiores a la unidad indican una mayor tendencia del catión C^+ a formar parte del sólido $B_{1-x}C_xA$ que el catión B^+ . Como se verá a continuación esta tendencia viene determinada tanto por parámetros

termodinámicos (los productos de solubilidad de los extremos puros de la solución sólida) como por factores estructurales (facilidad del catión C^+ para incorporarse en la estructura de la fase sólida). Por otro lado, estudios experimentales (Lorens, 1981; Rimstidt et al., 1998) han demostrado que el coeficiente de reparto es una función dependiente de parámetros cinéticos como la velocidad de crecimiento de la fase sólida. Así, velocidades de crecimiento elevadas afectan al valor del coeficiente de reparto, aproximándolo a la unidad (Chernov, 1984; Prieto et al., 1997). Otros factores, como la actividad biológica puede modificar los valores de D_C (Asano and Mugiya, 1993; Belcher et al., 1996; Falini et al., 1996; Bath et al., 2000).

La combinación de las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.12) define el coeficiente de reparto en el equilibrio termodinámico:

$$D_{C,eq} = \frac{K_{BA}\zeta_{BA}}{K_{CA}\zeta_{CA}} \quad (2.13)$$

Si la solución sólida es ideal, el coeficiente de reparto vendrá definido por la relación entre los productos de solubilidad:

$$D_{C,eq} = \frac{K_{BA}}{K_{CA}} \quad (2.14)$$

2.2.1.2.- Producto de solubilidad total

El coeficiente de reparto en el equilibrio termodinámico, aunque es muy útil para la descripción de determinados procesos geoquímicos, tiene como problema fundamental la pérdida de información relativa a la actividad del ión no substituyente A^- y, por tanto, de la solubilidad de la solución sólida. Para evitar este problema, Lippmann (1980) define la variable **producto de solubilidad total**, $\Sigma\Pi$, mediante la expresión:

$$\Sigma\Pi = [A^-] ([B^+] + [C^+]) \quad (2.15)$$

Puesto que cualquier combinación aritmética de las ecuaciones (2.7) y (2.8) define el equilibrio termodinámico, la adición de ambas dará el valor de $\Sigma\Pi$ en el equilibrio termodinámico en función de la composición de la solución sólida:

$$\Sigma\Pi_{eq} = K_{BA}a_{BA} + K_{CA}a_{CA} \quad (2.16)$$

Esta es la relación denominada por Lippmann como **solidus**.

Por otra parte, el valor de $\Sigma\Pi$ en el equilibrio puede ser expresado en función de la composición de la solución acuosa. Así, substituyendo las fracciones de actividad de los iones presentes en la solución, definidas como:

$$X_{B,aq} = \frac{[B^+]}{[C^+] + [B^+]} \quad (2.17)$$

y

$$X_{C,aq} = \frac{[C^+]}{[C^+] + [B^+]} \quad (2.18)$$

en las ecuaciones (2.7) y (2.8), tenemos:

$$X_{B,aq} ([B^+] + [C^+]) [A^-] = K_{BA}a_{BA} \quad (2.19)$$

$$X_{C,aq} ([B^+] + [C^+]) [A^-] = K_{CA}a_{CA} \quad (2.20)$$

Sumando ambas expresiones y teniendo en cuenta que $X_{BA}+X_{CA}=1$, obtenemos el valor de $\Sigma\Pi$ en el equilibrio en función de la composición de la solución acuosa o **solutus**:

$$\Sigma\Pi_{eq} = \frac{1}{\frac{X_{B,aq}}{K_{BA}\zeta_{BA}} + \frac{X_{C,aq}}{K_{CA}\zeta_{CA}}} \quad (2.21)$$

2.2.2.– Representación

2.2.2.1.– Diagrama de Lippmann

Las relaciones de **solidus** y **solutus** pueden representarse en un diagrama de equilibrio o diagrama de Lippmann (1980). Al contrario que en los diagramas de fase tradicionales, en el eje de abscisas se superponen dos escalas: la fracción de actividad de uno de los iones en la fase acuosa ($X_{B,eq} = [B^+]/([B^+]+[C^+])$) que define la curva de **solutus** y la fracción molar del componente correspondiente en la fase sólida ($X_{BA}=n_B/(n_B+n_C)$), que define la curva de **solidus**. En el eje de ordenadas, se representan los valores de $\log\Sigma\Pi$. Los pares de equilibrio SS-SA se obtienen mediante el trazado de líneas horizontales entre ambas curvas (Fig. 2.1).

El propósito original del modelo de Lippmann fue la descripción del estado del equilibrio termodinámico. Sin embargo, su diagrama de fases puede utilizarse para describir muchos otros estados termodinámicos, como la **saturación primaria**, la **saturación estequiométrica**, la **saturación estequiométrica mínima** y la **saturación de los miembros finales puros** etc. (Glynn and Reardon, 1990). Sin embargo, como se verá en el apéndice 3, la utilidad de estos estados queda limitada a procesos de disolución congruente y se ha demostrado que no son muy útiles para la explicación de fenómenos de precipitación (Lafon, 1978).

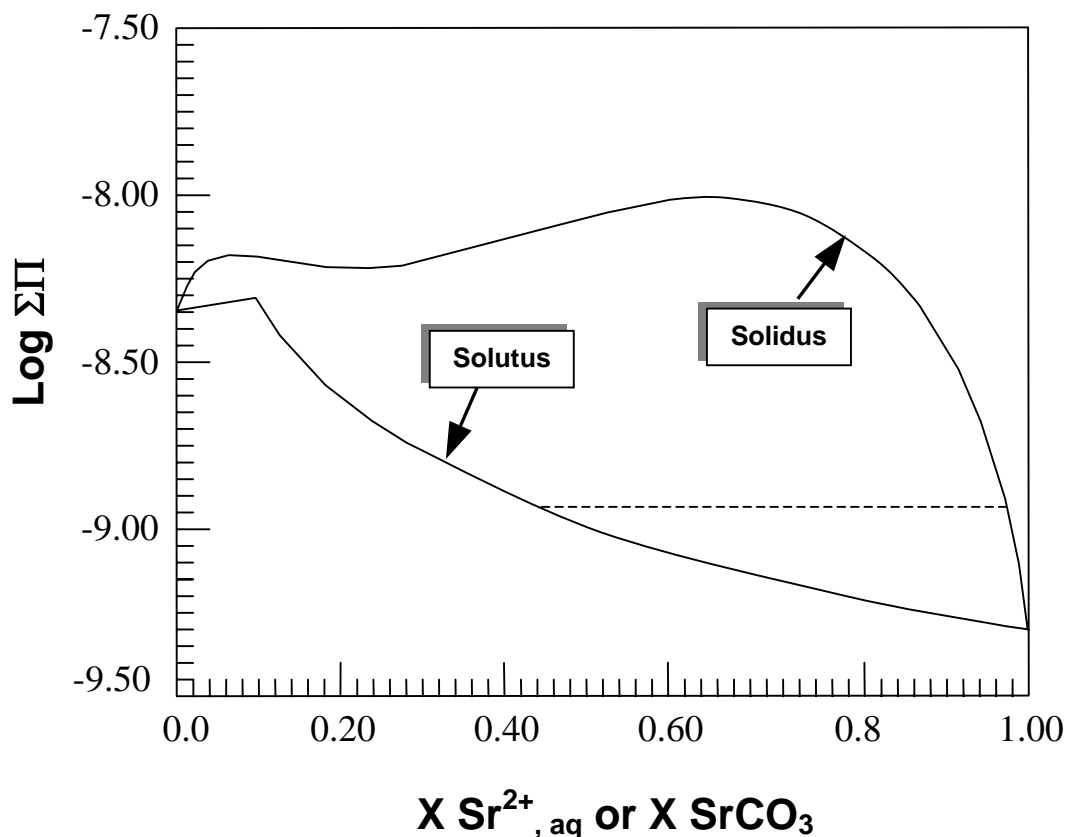


Figura 2.1. Diagrama de Lippmann para el sistema $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (carbonatos de tipo ortorrómbicos). Los productos de solubilidad de los miembros finales son $10^{-8.34}$ para CaCO_3 y $10^{-9.27}$ para SrCO_3 . Los coeficientes de Redlich-Kister utilizados para construir el diagrama son: $a_0 = 3.43$ y $a_1 = -1.82$ (Plummer et al., 1992).

2.2.2.2.– Diagrama de Roozeboom

Por otra parte, estos pares de equilibrio pueden utilizarse para construir lo que se conoce como diagrama de Roozeboom (Mullin, 1993), en el que la fracción molar del sólido se representa frente a la fracción molar de la actividad (figura 2.2). Aunque los diagramas de Roozeboom no ofrecen información acerca de la solubilidad de la solución sólida, la curva $X_{BA}\text{-}X_{B, aq}$ es útil a la hora de describir la partición de B entre la fase sólida y la fase acuosa en el equilibrio termodinámico. Por tanto, el diagrama de Roozeboom aporta información similar a la contenida en

la expresión que define el coeficiente de reparto en el equilibrio (eq. 2.7). De hecho, este diagrama puede derivarse fácilmente a partir de dicha ecuación. Tanto las curvas de solidus y solutus representadas en el diagrama de Lippmann como las de Roozeboom pueden adoptar diferentes formas dependiendo de la diferencia entre los productos de solubilidad de los extremos puros y del grado de idealidad de la solución sólida. Asimismo, la forma de la curva de Roozeboom puede modificarse cuando la cristalización se produce en condiciones alejadas del equilibrio (Mullin, 1993, Prieto et al., 1997).

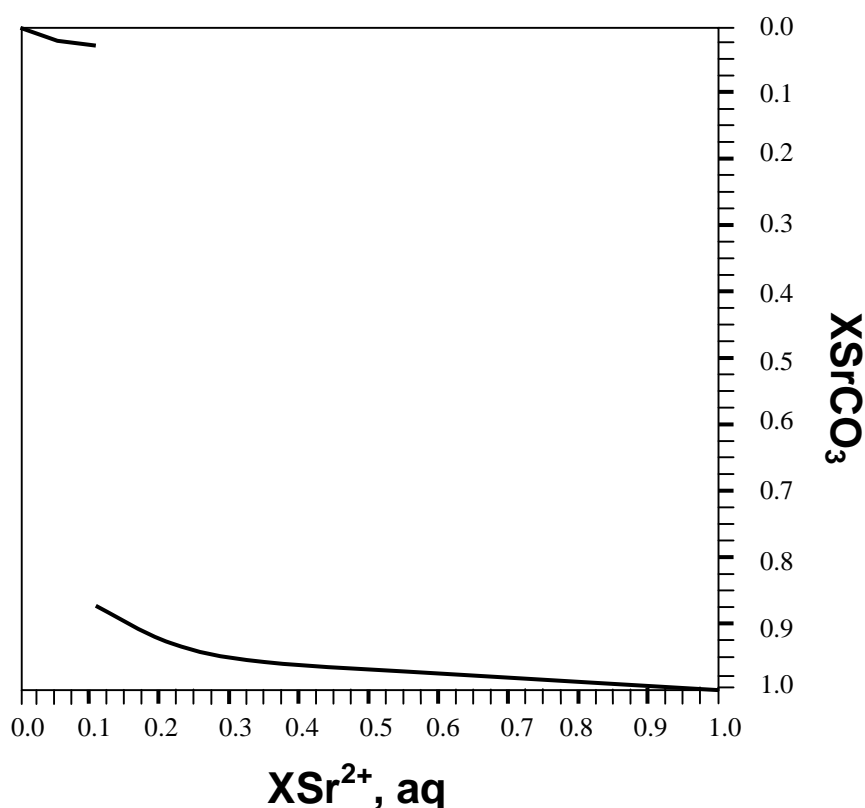


Figura 2.2. Diagrama de Roozeboom para el sistema $CaCO_3$ - $SrCO_3$ - H_2O (ortorrómbico). La composición de las fases sólida y líquida están representadas en el eje de abscisa y ordenadas. La curva continua da los pares de equilibrio $X_{Sr, aq} - X_{SrCO_3}$.

2.3.- Estados de saturación y sobresaturación en sistemas SS-SA.

Representaciones gráficas

2.3.1- Introducción

Si bien el equilibrio termodinámico es el punto de partida necesario para abordar los procesos de cristalización y disolución, el comportamiento real del sistema está determinado por factores cinéticos. La sobresaturación condiciona el proceso de nucleación, determina el mecanismo de crecimiento y la morfología de los cristales (Sunagawa, 1987). El papel de la sobresaturación es especialmente importante cuando la cristalización ocurre en sistemas SS-SA, ya que, como hemos visto en el apartado anterior, puede afectar también al coeficiente de reparto de un componente entre la fase sólida y la acuosa (Chernov, 1984; Lorens, 1981; Prieto et al., 1997; Rimstidt et al., 1998). Por otra parte, fenómenos como la zonación oscilatoria y la sectorización composicional pueden ser el resultado de la cristalización en situaciones de no equilibrio, bajo niveles de sobresaturación elevados (Putnis et al., 1992; Ortoleva, 1994; Holten et al., 1997; Prieto et al., 1997). En el caso de los experimentos en geles, la sobresaturación adquiere una especial relevancia, puesto que los fenómenos de cristalización se producen en condiciones muy alejadas del equilibrio. La representación gráfica del equilibrio termodinámico en un diagrama de Lippmann aporta alguna información cualitativa, ya que “cuando una solución acuosa se proyecta por debajo de la curva de **solutus**, dicha solución está subsaturada con respecto a cualquier fase sólida, incluyendo los términos puros, mientras que la que se proyecta por encima de la curva de **solutus** está sobresaturada con respecto a un conjunto de soluciones sólidas” (Glynn y Reardon, 1990). Sin embargo, a partir de dicha representación es imposible estimar con respecto a qué términos concretos de la solución sólida se encuentra sobresaturada la solución acuosa ni se puede visualizar el grado de sobresaturación de la solución acuosa con respecto a cualquier término de la misma. Para resolver este problema se recurre generalmente a gráficos auxiliares que muestran la sobresaturación de una solución acuosa de composición determinada con

respecto al conjunto de composiciones posibles de la solución sólida (Prieto et al., 1993; Fernández-González et al., 1995; Prieto et al., 1997) (ver figura 2.3).

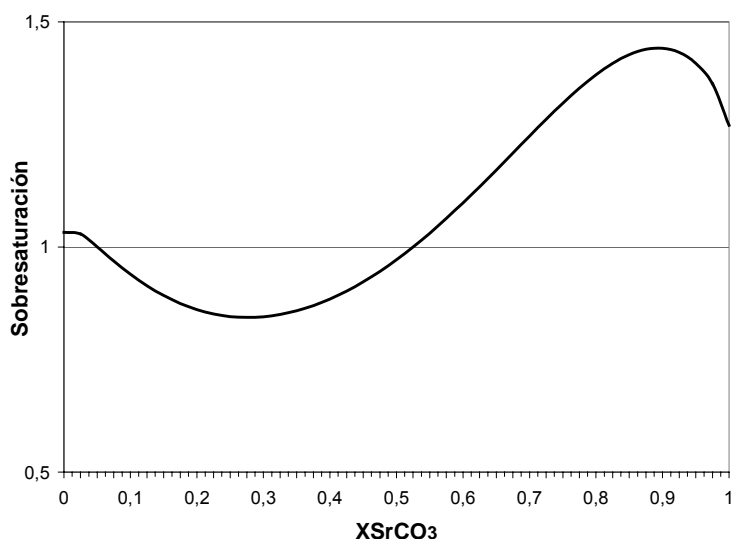


Figura 2.3 La función de sobresaturación $\beta(X)$ de una solución acuosa con composición: $X_{Sr, aq}=12.5$ y $X_{Ca, aq}=87.5$) con respecto a todo el rango de la solución sólida $(Ca,Sr)CO_3$. Los valores $\beta(X) > 1$ muestran el rango de composiciones con respecto a los cuales la solución acuosa esta sobresaturada.

La definición de la sobresaturación como un estado termodinámico plantea la posibilidad de que se puedan unificar ambos diagramas. Para ello se expresará la sobresaturación en términos de la variable del producto de solubilidad total. Como paso previo se definirá el estado de **saturación de cualquier miembro de la solución sólida.**

2.3.2- Estados de saturación de cualquier miembro de la solución sólida. Representación

Los geoquímicos han expresado habitualmente el producto de actividad iónica como:

$$\Pi_{ai}^{vi} = [C^+]^x [B^+]^{(1-x)} [A^-] \quad (2.22)$$

donde, Π_{ai}^{vi} es el producto de actividad iónica y vi es el número estequiométrico del ion i en la fórmula del soluto.

La combinación de las ecuaciones (2.7), (2.8) y (2.22) da el valor de esta variable en el equilibrio, expresado en función de los productos de solubilidad de los términos puros y las actividades de los sólidos. Ello define la constante de saturación, K_s :

$$(\Pi_{ai}^{vi})_{eq} = (K_{CA} a_{CA})^x (K_{BA} a_{BA})^{(1-x)} = K_s \quad (2.23)$$

Expresada de forma más extendida:

$$K_{BA}^{(1-x)} K_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x = [C^+]^x [B^+]^{(1-x)} [A^-] \quad (2.24)$$

Es posible expresar esta ecuación de saturación en función del producto de solubilidad total de Lippmann. Para ello se multiplicarán ambos términos de la ecuación por $([B^+]+[C^+])/([B^+]+[C^+])$:

$$K_{BA}^{(1-x)} K_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x = [A^-] ([B^+] + [C^+]) \left(\frac{[B^+]}{[B^+] + [C^+]} \right)^{(1-x)} \left(\frac{[C^+]}{[B^+] + [C^+]} \right)^x \quad (2.25)$$

Consecuentemente, el estado de saturación vendrá determinado por la siguiente expresión:

$$\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat}} = \frac{K_{BA}^{(1-x)} K_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x}{(X_{B,aq})^{(1-x)} (X_{C,aq})^x} \quad (2.26)$$

donde $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat}}$ es el valor del producto de solubilidad total de una solución acuosa saturada con respecto a un sólido de composición $B_{1-x}C_xA$. Esta expresión define el **estado de saturación de cualquier miembro de la solución sólida**.

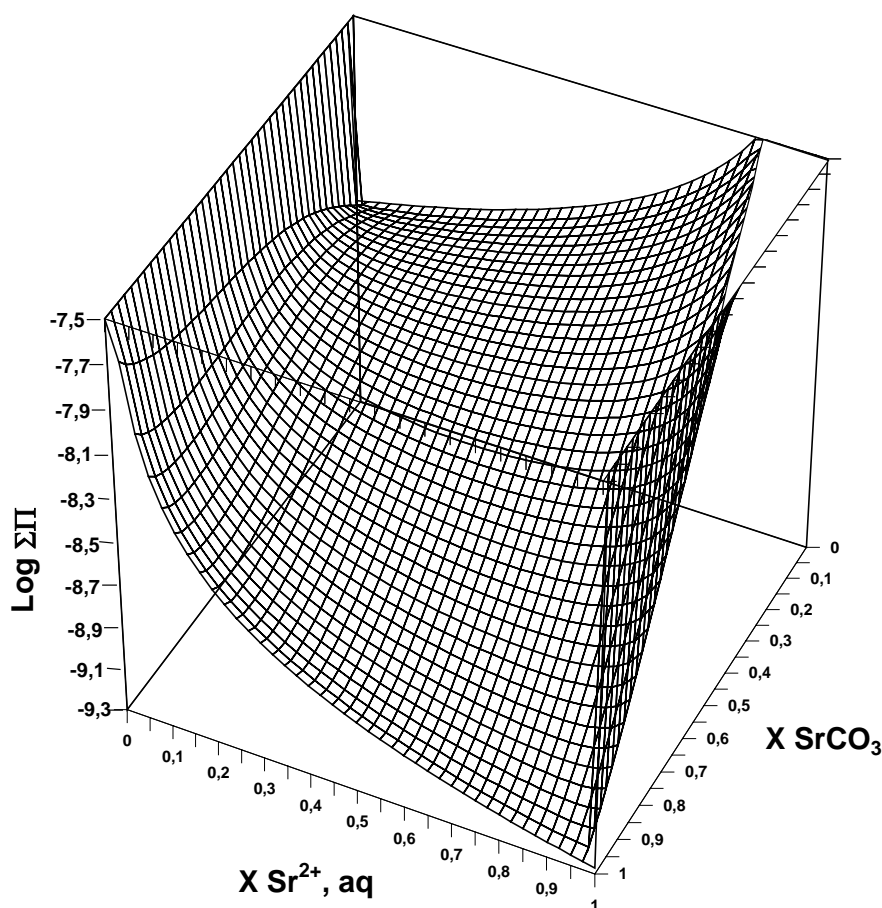


Figura 2.4. La superficie de saturación en el espacio $\log \Sigma \Pi - X_{Sr,aq} - X_{SrCO_3}$ para la solución sólida $(Ca,Sr)CO_3$ ortorrómbico.

La representación de $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}_{sat.}$ en el espacio $\log\Sigma\Pi-X_{CA}-X_{C, aq}$ define una superficie de saturación. La figura 2.4 muestra esta superficie para el sistema $CaCO_3-SrCO_3-H_2O$. En el apéndice 2 se detalla el método de construcción de este tipo de diagramas.

2.3.3- Sobresaturación: Proyección de soluciones en el espacio $\log\Sigma\Pi-X_{C, aq}-X_{CA}$

Una vez definido el estado de saturación de una solución acuosa con respecto a una solución sólida, la subsaturación y la sobresaturación pueden evaluarse mediante la relación:

$$\beta(x) = \frac{\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}}{\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}_{sat.}} \quad (2.27)$$

donde $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}$ es ahora el valor del producto de solubilidad total de una solución acuosa subsaturada o sobresaturada con respecto al sólido $B_{1-x}C_xA$. Por tanto, el valor de $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}$ es una variable que depende de la composición de la solución acuosa. Los estados de subsaturación darán valores de $0 \leq \beta < 1$, mientras que en los estados de sobresaturación β será mayor que la unidad. La expresión (2.27), es equivalente a la expresión general de sobresaturación definida por Prieto et al. (1993):

$$\beta = \frac{\Pi_{a_i}^{vi}}{K_s} = \frac{[C^+]^x [B^+]^{(1-x)} [A^-]}{K_{BA}^{(1-x)} K_{CA}^x a_{BA}^{(1-x)} a_{CA}^x}, \quad (2.28)$$

con la única diferencia de que la ecuación (2.27) está expresada considerando el concepto de producto de solubilidad total de Lippmann.

En el diagrama mostrado en la figura 2.4 es posible representar los estados de saturación descritos por la ecuación (2.27). Cualquier solución acuosa se representará como un punto en el plano $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq}$. La línea paralela al eje X_{CA} que pasa por dicho punto define con respecto a qué términos concretos de la solución sólida se encuentra sobresaturada dicha solución acuosa. En la figura 2.5, la composición de una solución acuosa hipotética aparece representada por el punto a . Las curvas $d-d'$, $e-e'$ unen los pares $X_{CA}-X_{C, aq}$ de la superficie de saturación que presentan un mínimo valor de $\log \Sigma \Pi$. El segmento ac ofrece información acerca de la sobresaturación o subsaturación de una solución acuosa con respecto a los distintos términos de la solución sólida. Este segmento corta a la superficie de saturación en los puntos b y b' . Dichos puntos definen la composición del sólido con respecto al cual se encuentra saturada la solución acuosa a . Los segmentos ab y $b'c$ definen el conjunto de composiciones de la solución sólida con respecto a las cuales la solución acuosa se encuentra sobresaturada y subsaturada, respectivamente. La distancia vertical, D , desde cualquier punto del segmento ac a la superficie de saturación es proporcional al grado de sobresaturación o subsaturación de la solución acuosa con respecto a los distintos términos de la solución sólida. Para el ejemplo de la figura 2.3 y de acuerdo con la ecuación (2.27), la máxima sobresaturación vendrá dada por:

$$\beta = \frac{\Sigma \Pi_{ac}}{\Sigma \Pi_f} \quad (2.29)$$

donde $\Sigma \Pi_{ac}$ y $\Sigma \Pi_f$ son los valores que toman $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)}$ y $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat}}$ en el segmento ac y en el punto f , respectivamente.

Tomando logaritmos en la ecuación (2.29), se obtiene:

$$D = \log \Sigma \Pi_{ac} - \log \Sigma \Pi_f = \log \frac{\Sigma \Pi_{ac}}{\Sigma \Pi_f} \quad (2.30)$$

La relación entre D y β queda definida por la expresión:

$$\beta = 10^D \quad (2.31)$$

El gráfico tridimensional presentado en la sección previa nos ofrece una buena visión de los estados de saturación y sobresaturación en un sistema SS-SA. Sin embargo, a la hora de representar dichos estados resulta más práctico utilizar gráficos bidimensionales obtenidos a partir de la proyección de la superficie de saturación. A continuación, se describen todas las posibles proyecciones y como utilizarlas para representar los diferente estados de saturación.

2.3.3.1.- Proyección sobre el plano $\log \Sigma \Pi$ - $X_{C, aq}$: diagrama de Lippmann modificado.

La proyección de la superficie de saturación en el plano $\log \Sigma \Pi$ - $X_{C, aq}$ define un diagrama de Lippmann modificado (figura 2.6). La principal diferencia de esta proyección con respecto al diagrama de Lippmann clásico es que en el eje de abcisas únicamente aparece representada la composición de la fase acuosa y, por tanto, no existe la curva de solidus. La curva d - e es equivalente a la curva de solutus, por lo que cumple la condición del equilibrio termodinámico. En este diagrama, cualquier solución acuosa aparecerá representada por un punto, y el grado de sobresaturación o subsaturación de esta solución con respecto a una determinada solución sólida (representada por una de las curvas) vendrá determinada por la distancia vertical existente entre ambos (ecuación 2.24). Como es de esperar, la máxima sobresaturación de dicha solución, D , se alcanzará con

respecto a aquella solución sólida definida por los pares de equilibrio de la figura 2.2.

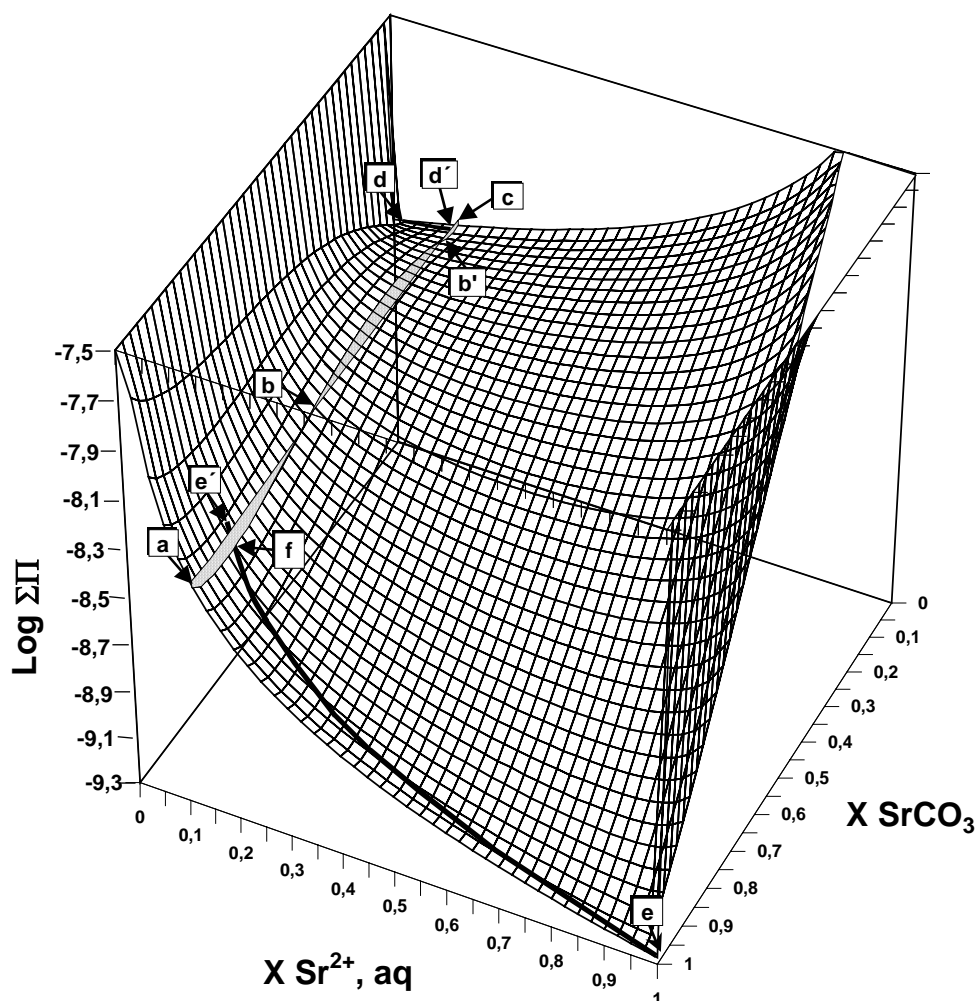


Figura 2.5. El punto *a* representa la composición de una solución acuosa. Los segmentos *ab* y *b'c*, por una parte y *b-b'*, por otra, definen el conjunto de composiciones de la solución sólida con respecto a las cuales la solución acuosa está sobresaturada y subsaturada, respectivamente. La distancia vertical existente entre cualquier punto del segmento *ac* y la superficie de saturación es proporcional al grado de sobresaturación o subsaturación. Las curvas *d-d'* y *e-e'* se definen a partir de los pares $X_{\text{Sr,aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ que presentan un valor mínimo de $\log \Sigma \Pi$.

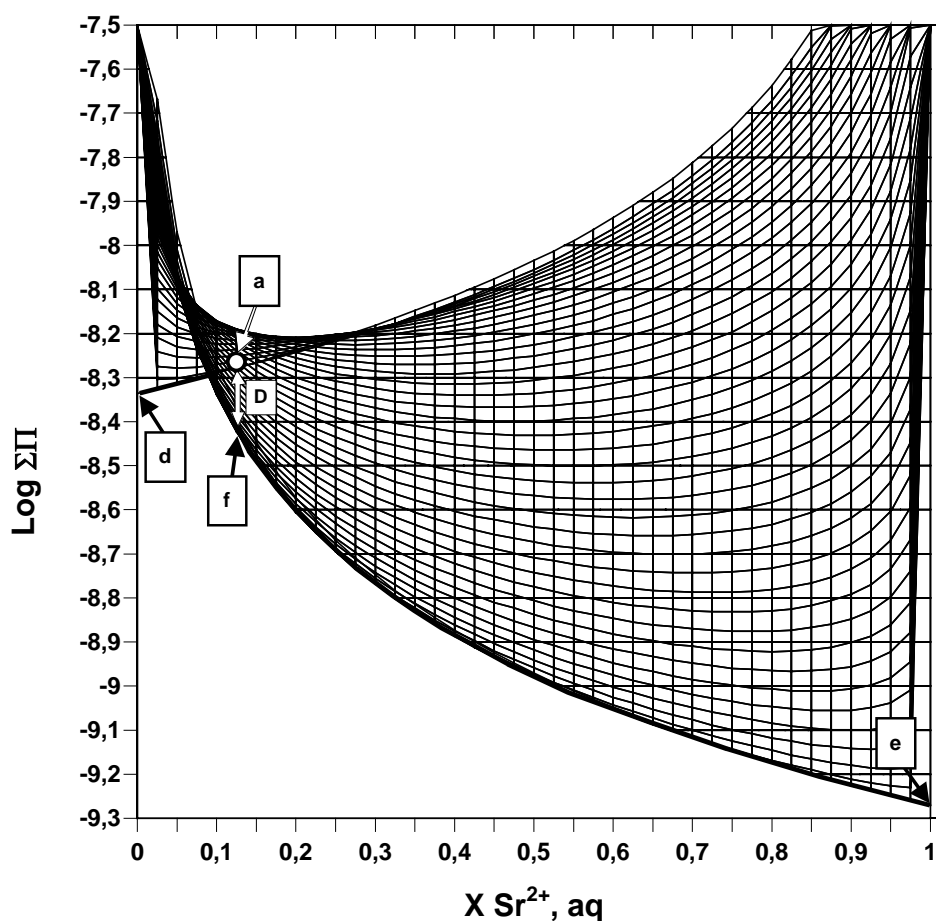


Figura 2.6. Proyección de la superficie de saturación en el plano $\log \Sigma \Pi - X_{\text{Sr, aq}}$. La curva $d-e$ es equivalente al solutus de Lippmann.

2.3.3.2.- Proyección sobre el plano $\log \Sigma \Pi - X_{\text{Ca}}$: diagrama de Lippmann modificado

También se trata de un diagrama de Lippmann modificado (figura 2.7). En este caso, es la composición de la fase acuosa la que no aparece representada. Cada curva proyectada define el estado de saturación de una solución acuosa concreta con respecto a todo el rango de soluciones sólidas. Para determinar el grado de sobresaturación o subsaturación de

esta solución con respecto a una solución sólida bastará con trazar líneas verticales entre dicha curva y la línea horizontal que refleja el valor del producto de solubilidad total de dicha solución acuosa. De nuevo, la distancia vertical, será proporcional al grado de saturación o subsaturación. La unión de los mínimos de cada curva (curvas $d-d'$ y $e-e'$) definirán la curva de **solidus** en equilibrio con una solución acuosa.

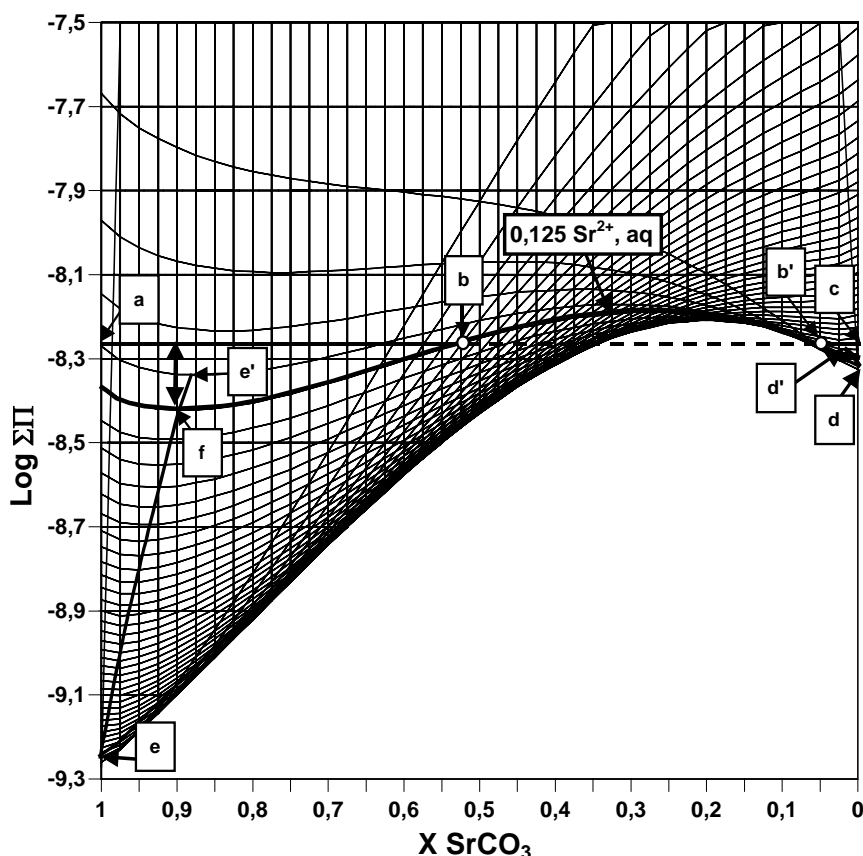


Figura 2.7. Proyección de la superficie de sobresaturación en el plano $\log \Sigma \Pi - X_{\text{SrCO}_3}$. El conjunto de X_{SrCO_3} que presentan un valor mínimo de $\log \Sigma \Pi$ (curva $d-e$) define la saturación estequiométrica mínima.

2.3.3.3.- Proyección sobre el plano $X_{\text{C, aq}}-X_{\text{CA}}$: el diagrama de Roozeboom mejorado

La proyección de la superficie de saturación sobre el plano $X_{\text{C, aq}}-X_{\text{CA}}$ aparece representada en la figura 2.8. Las curvas $d-d'$, $e-e'$ definen los pares de

equilibrio $X_{C, aq} - X_{CA}$. En este diagrama, la composición relativa (fracción molar) de una solución acuosa vendrá definida por una línea vertical. El punto de corte de dicha línea con la superficie de saturación nos definirá además su $\log \Sigma \Pi$, y por tanto, su composición absoluta. Este diagrama representa una mejora con respecto al diagrama de Roozeboom tradicional porque, además de describir la partición del ion entre las fases sólida y acuosa, ofrece información acerca de la solubilidad de la solución sólida, representada por curvas de isosolubilidad.

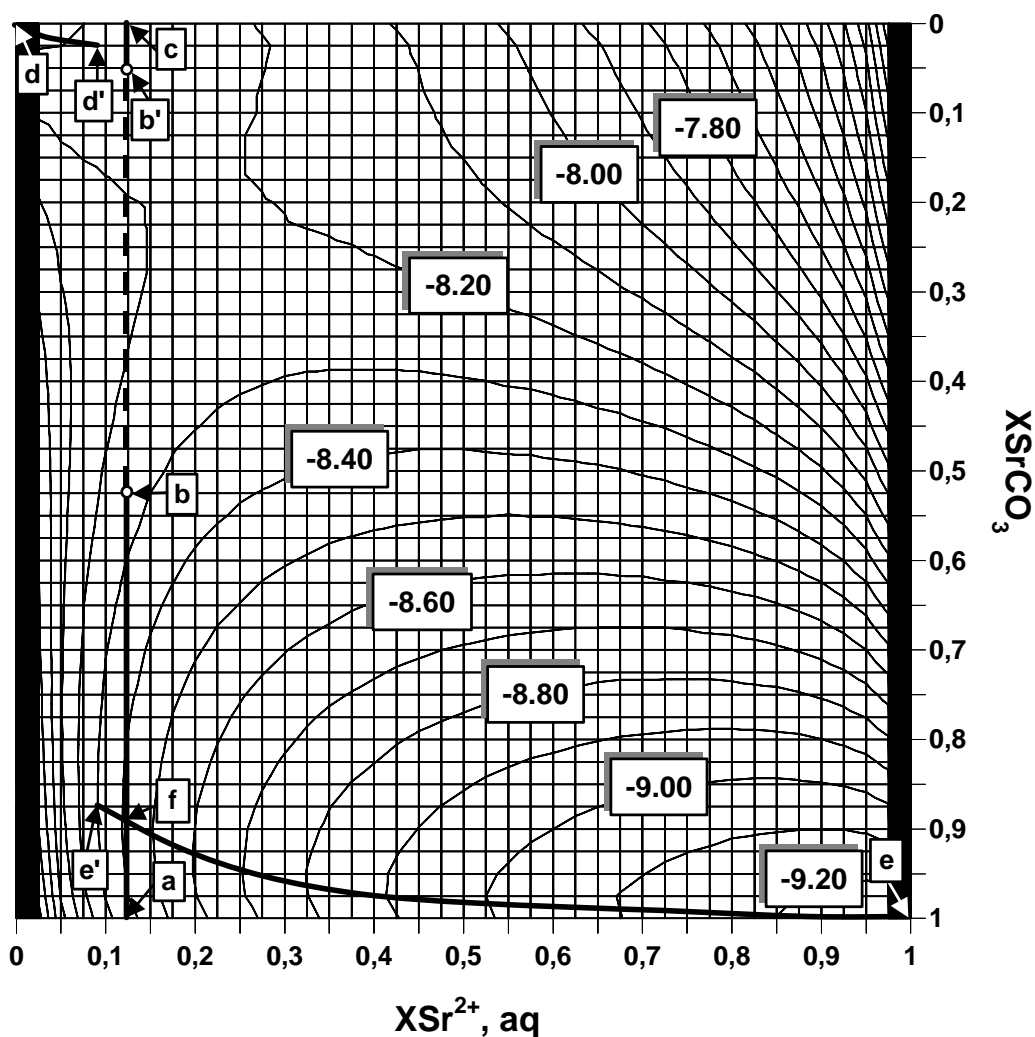


Figura 2.8. La proyección de la superficie de saturación en el plano $X_{Sr, aq} - X_{SrCO_3}$ (diagrama de Roozeboom mejorado). Las curvas $d-d'$ y $e-e'$ definen los pares de equilibrio $X_{Sr, aq} - X_{SrCO_3}$.

-3-

COMPORTAMIENTO DE EQUILIBRIO
EN LOS SISTEMAS $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$,
 $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ Y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

3. COMPORTAMIENTO DE EQUILIBRIO EN LOS SISTEMAS (Ba,Ca)CO₃-H₂O, (Sr,Ca)CO₃-H₂O y (Mn,Ca)CO₃-H₂O

3.1.- Sistema (Sr,Ca)CO₃-H₂O

3.2.- Sistema (Ba,Ca)CO₃-H₂O

3.3.- Sistema (Mn,Ca)CO₃-H₂O

3.4.- Cálculo de la especiación

Como se comentó en la introducción, uno de los principales problemas con los que se ha enfrentado la realización de esta tesis ha sido la escasez de datos termodinámicos de los sistemas estudiados. Aunque se trata de sistemas interesantes desde el punto de vista de su importancia medioambiental y geoquímica, son también muy complejos y su comprensión es limitada.

A continuación se describe cada sistema de forma independiente y se analiza el grado de conocimiento actual de su termodinámica.

3.1.- Sistema (Sr,Ca)CO₃-H₂O

La mayoría de los carbonatos de cationes divalentes cristalizan, en condiciones estándar de presión y temperatura, en el sistema ortorrómbico (cuando el radio del catión es mayor que 1 Å) o en el sistema romboédrico (si el catión es menor). Los tamaños respectivos del radio iónico de Ca²⁺ (0,99Å) y de Sr²⁺ (1,13Å) determinan que sus carbonatos puros estables a 25°C y 1 atm, sean estructuralmente diferentes (romboédrico el CaCO₃ y rómbico el SrCO₃). Además, el radio del Ca²⁺ se sitúa prácticamente en el límite entre los dos tipos de carbonatos, permitiendo la existencia de una fase ortorrómbica metaestable de composición CaCO₃: el aragonito. Estos aspectos van a complicar cualquier estudio del sistema (Sr,Ca)CO₃-H₂O, en el que habrá que considerar cuatro fases posibles (tabla 3.I). El primer paso para modelizar termodinámicamente el sistema consiste en la determinación de los productos de solubilidad de los términos extremos de la solución sólida. Los valores de energía libre de Gibbs, a partir de los cuales se pueden estimar los productos de solubilidad de estos carbonatos,

han sido determinados experimentalmente por diversos autores en el caso de tres de estas fases puras: aragonito, calcita y estroncianita. En el caso del SrCO_3 romboédrico resulta muy difícil, si no imposible, determinar experimentalmente sus propiedades termodinámicas, dada la gran inestabilidad termodinámica de esta fase bajo las condiciones de P y T consideradas. Sin embargo, Böttcher (1997) ha estimado dichas propiedades empleando el método desarrollado por Sverjensky y Molling (1992) (ver apéndice 4). La tabla 3.1 recoge los valores de $\text{Log } K_s$ correspondientes a los cuatro carbonatos considerados.

Tabla 3.1. Productos de solubilidad de carbonatos de Ca y Sr

Mineral	Fórmula	Sistema cristalino	$\text{Log } K_s$
Calcita	CaCO_3	romboédrico	-8,48 ^a
Aragonito	CaCO_3	ortorrómbico	-8,34 ^b
Estroncianita	SrCO_3	ortorrómbico	-9,27 ^b
-	SrCO_3	romboédrico	-7,62 ^c

^a Ball et al. (1981); ^b Busenberg et al. (1984); ^c Sverjensky y Molling (1992)

En este sistema se pueden formar dos soluciones sólidas diferentes: $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ ortorrómbica y $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ romboédrica. Es fundamental para cualquier análisis del sistema conocer el grado de idealidad de ambas soluciones sólidas. La primera, $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ ortorrómbica, ha sido estudiada en profundidad por diversos autores (Busenberg et al., 1984; Plummer y Busenberg, 1987; Casey et al., 1996a; Casey et al., 1996b) y está bien caracterizada. La segunda solución sólida, $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ romboédrica se ha caracterizado termodinámicamente siguiendo el método desarrollado por Lippmann-Madelung-Vegard (Lippmann, 1980).

El equilibrio SS-SA para la solución sólida $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ romboédrica queda descrito por el diagrama $X_{\text{Sr,aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ de la figura 3.1. Para la construcción del diagrama se han empleado el valor de a_0 (2,6) estimado por Böttcher (1997)

basándose en los datos de los radios iónicos proporcionados por Shannon (1976) y los valores de los productos de solubilidad de los extremos puros (ver tabla 3.I y A3.II). En este diagrama aparece representado el estado de **saturación de cualquier miembro de la solución sólida** y el equilibrio termodinámico (ecuación 2.26).

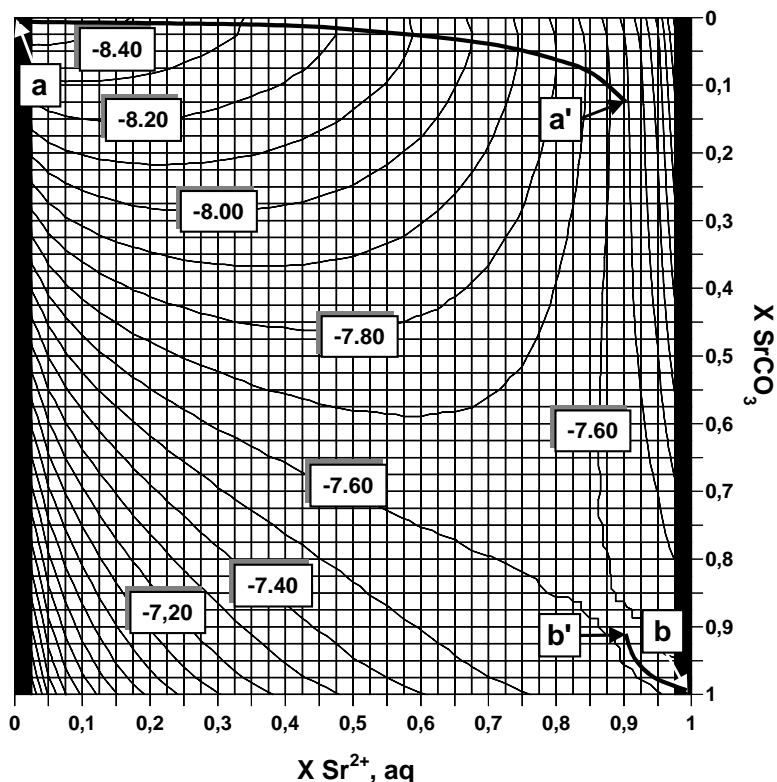


Figura 3.1. Modelización termodinámica de la solución sólida hipotética calcita- $\text{CaCO}_{3(\text{romboédrico})}\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C . La superficie de saturación aparece proyectada en el plano $X_{\text{Sr,aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$. La curvas a-a' y b-b' definen los pares de equilibrio termodinámico.

La combinación de las modelizaciones termodinámicas correspondientes a los sistemas $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ortorrómbico y romboédrico permite construir un único diagrama de equilibrio. Para ello, se ha de operar de manera similar a como se procede en un diagrama de fases tradicional $G\text{-P-T}$. En estos sistemas la superposición de las superficies de energía libre de cada fase define áreas con un valor mínimo de G que

definirán el campo de estabilidad de cada una de las fases consideradas en el sistema. En el diagrama $\log\Sigma\Pi - X_{\text{Sr, aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ las áreas con un mínimo valor de $\log\Sigma\Pi$ que se producen al superponer las superficies de saturación, da lugar a la superficie mostrada en la figura 3.2.

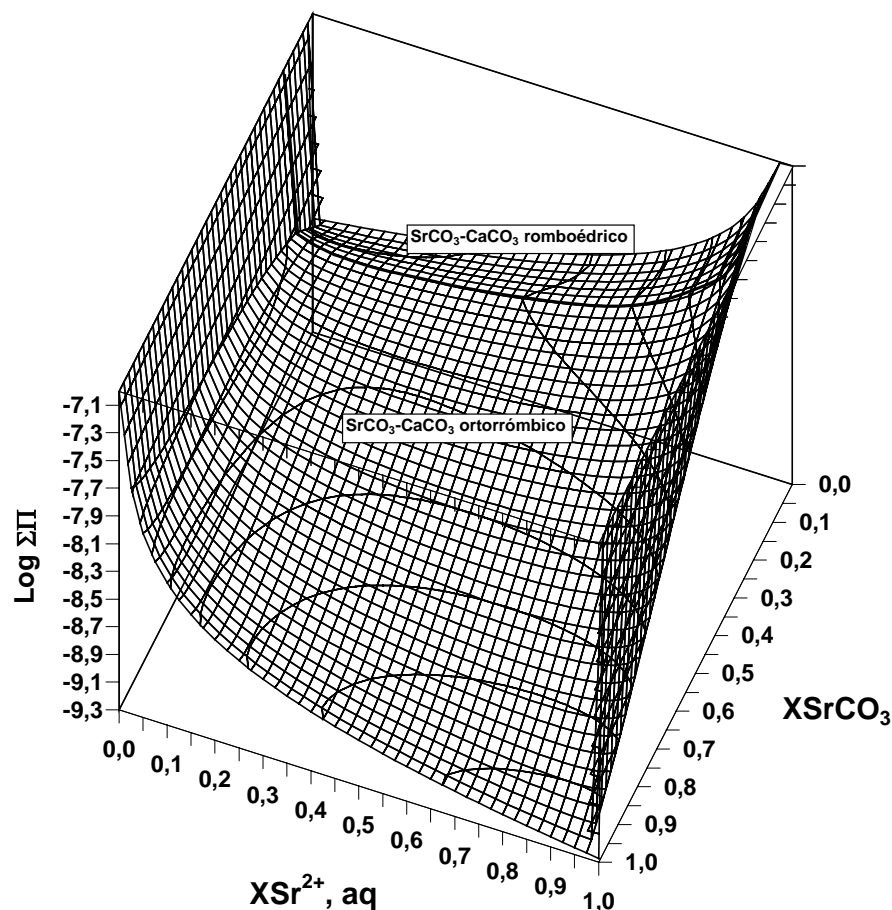


Figura 3.2. La superficie de saturación del sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ resultante de la superposición de las superficies de saturación de los sistemas $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ ortorrómbico y romboédrico.

La proyección de la superficie en el plano $X_{\text{Sr, aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ (figura 3.3) muestra el sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en toda su complejidad. En ella aparecen claramente diferenciadas las áreas de la superficie de saturación pertenecientes a los sistemas ortorrómbico y romboédrico. Las curvas a-a' y b-b' representan los pares de equilibrio del sistema. Mientras que la primera curva corresponde al

sistema romboédrico, la curva b-b' aparece definida para el sistema ortorrómbico. Por tanto, la fase romboédrica será la fase estable para cualquier solución acuosa representada a la izquierda del diagrama ($X_{\text{Sr}, \text{aq}} \leq 0,12$), mientras que la ortorrómbica será la fase estable que se formará a partir de aquellas soluciones acuosas donde $X_{\text{Sr}, \text{aq}} \geq 0,12$.

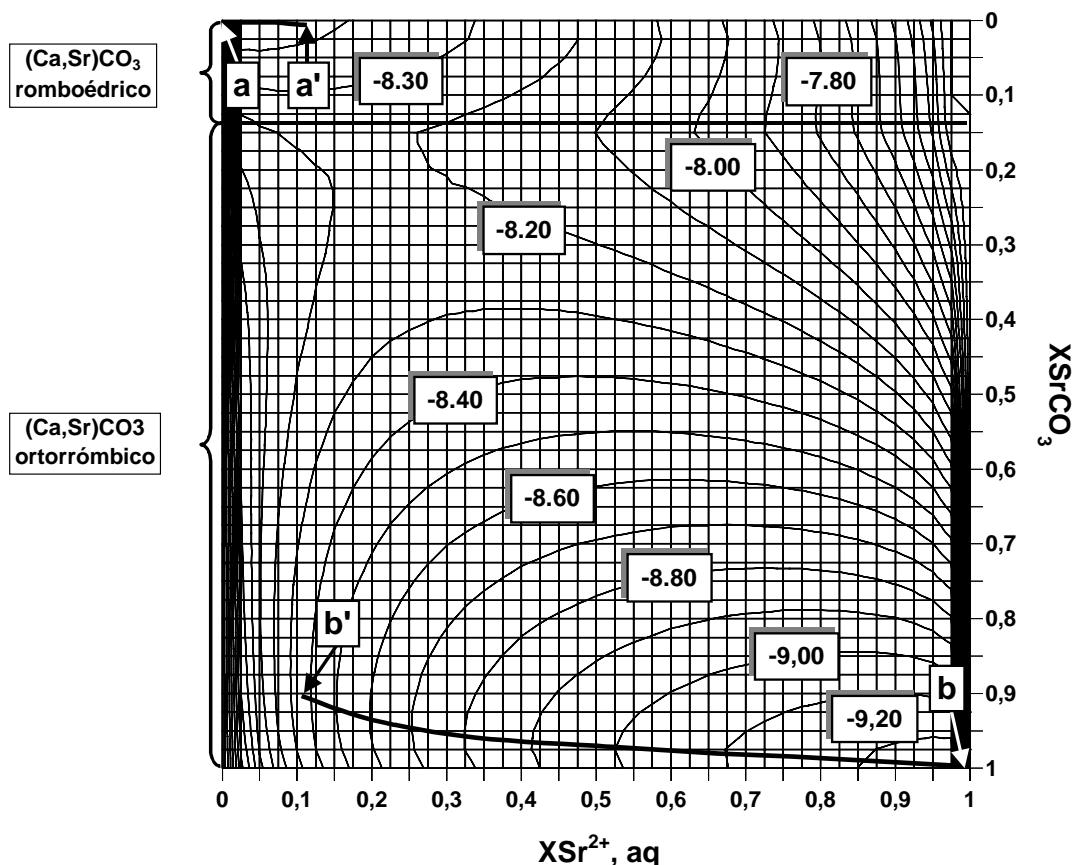


Figura 3.3. La proyección de la superficie de saturación del sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en el plano $X_{\text{Sr}, \text{aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ (Ver explicación en el texto)

3.2.- Sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Se trata, sin duda, del sistema más complejo de los tres estudiados. De manera similar a como ocurre en la solución sólida anterior, el gran tamaño del Ba^{2+} ($1,34\text{\AA}$) determina que el carbonato de bario estable a 25°C y 1 atmósfera de P sea ortorrómbico (witherita), si bien existe la posibilidad de formación metaestable de carbonato de bario con estructura tipo calcita. Por esta razón, se deben considerar al menos dos soluciones sólidas diferentes $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ ortorrómbica y $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ romboédrica. Al igual que ocurría con el SrCO_3 romboédrico, el producto de solubilidad de la fase BaCO_3 romboédrico se ha calculado utilizando las aproximaciones de Sverjensky y Molling (ver apéndice 3). El valor así obtenido para el K_s de este polimorfo teórico de la witherita fue de $10^{-5.26}$ (ver tabla 3.II). Sin embargo, en contraste con el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, resulta realmente sorprendente la ausencia total de estudios que aborden el comportamiento termodinámico de un sistema que tenga como términos extremos puros la witherita y el aragonito en condiciones estándar de P y T . A continuación se resume el conocimiento que se tiene sobre el comportamiento termodinámico de este sistema.

En 1971, Chang modelizó el sistema ternario $\text{CaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-BaCO}_3$ pero bajo condiciones de P y T muy diferentes de las utilizadas en este trabajo. El diagrama de fases propuesto por este autor a 550°C y 13 Kbares, muestra que la miscibilidad entre estroncianita y aragonito es completa, mientras que existe un enorme hueco de miscibilidad entre aragonito y witherita, (ver figura 3.4). El límite de miscibilidad X_m estimado a partir del diagrama es de aproximadamente un 2%, tanto del CaCO_3 en BaCO_3 como del BaCO_3 en CaCO_3 . Asumiendo un comportamiento regular, el a_o estimado es 4 (ecuación 2.11).

Por otra parte, los únicos intentos de calcular experimentalmente las propiedades termodinámicas del sistema calcita- BaCO_3 romboédrico se han realizado solo a partir de estimaciones derivadas de la incorporación del Ba^{2+} en la calcita a partir de soluciones acuosas con muy baja concentración de bario (Pingitore y Eastman, 1984; Pingitore, 1986; Tesoriero y Pankow, 1996).

Tabla 3.II. Productos de solubilidad de carbonatos de Ba y Ca-Ba

Mineral	Fórmula	Clase cristalina	LogK _{a0}
Witherita	BaCO ₃	ortorrómbica	-8,56 ^a
-	BaCO ₃	romboédrica	-5,26 ^b
Alstonita	BaCa(CO ₃) ₂	ortorrómbica triclínica	?
Paralstonita	BaCa(CO ₃) ₂	hexagonal	?
Baritocalcita	BaCa(CO ₃) ₂	monoclínica	?
Benstonita	Ca ₇ Ba ₆ (CO ₃) ₁₃ ?	romboédrica	?
	MgCa ₆ Ba ₆ (CO ₃) ₁₃ ?		

^a Busenberg y Plummer (1986) ^b Sverjensky y Molling (1992)

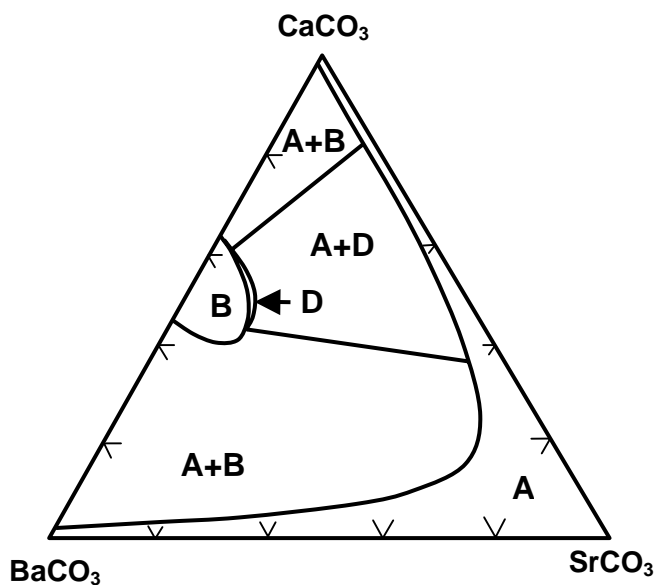


Figura 3.4. Diagrama de fases para el sistema $\text{BaCO}_3\text{-SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ a 550° C y 15 kbares. A: solución sólida con estructura tipo aragonito; B: solución sólida con estructura tipo baritocalcita; D: solución sólida con estructura calcita, pero desordenada. La solubilidad entre CaCO_3 y SrCO_3 es completa. En contraste, la solubilidad entre CaCO_3 y BaCO_3 es muy limitada ($a_0 \approx 4$). (Chang, 1971)

La modelización termodinámica del sistema se complica aún mas debido a la existencia de sales dobles de carbonatos de calcio y bario con fórmula estequiométrica CaBa(CO₃)₂: alstonita, paralstonita y baritocalcita (ver tabla 3.II). Debido a su gran escasez y difícil síntesis, sus estructuras no se resolvieron hasta tiempos relativamente recientes. Incluso en algún caso, su estructura sigue siendo objeto de controversia como ocurre con la alstonita. Tradicionalmente se consideró a este mineral como un carbonato ortorrómbico de estructura relacionada con el aragonito (Gossner y Musgang, 1930). Estudios más recientes parecen indicar una simetría triclinica (Roberts, 1978), aunque Scheetz y White (1977) afirman que la alstonita tiene una estructura relacionada con los carbonatos ortorrómbicos. Por otra parte, la paralstonita es hexagonal (Roberts, 1978), y posiblemente es el miembro desordenado de una familia de carbonatos de composición CaBa(CO₃)₂. La baritocalcita es monoclinica (Dickens y Bowen, 1971) y como en el caso de los carbonatos ortorrómbicos y romboédricos, la estructura puede describirse como láminas de grupos carbonatos y cationes metálicos con el Ca y Ba ordenado entre láminas alternantes.

Por último, existe una cuarta sal, la benstonita, que es romboédrica pero cuya fórmula no se conoce con suficiente detalle. Los análisis químicos sugieren como fórmula bien Ca₇Ba₆(CO₃)₁₃, bien MgCa₆Ba₆(CO₃)₁₃ (Lippmann, 1973). Este cuadro se vuelve aún más confuso si se tiene en cuenta que las relaciones de estabilidad de las distintas sales dobles están aún por determinar.

Por todo lo anteriormente expuesto, resulta imposible elaborar un diagrama de estabilidad que refleje las relaciones existentes entre las diferentes fases consideradas. Una posible aproximación a la termodinámica de este sistema tan desconocido y complejo podría hacerse si se consideran ambas soluciones sólidas, (Ba,Ca)CO₃ ortorrómbica y (Ba,Ca)CO₃ romboédrica, por separado obviando, al menos en principio, la existencia de sales dobles; de manera similar a como se ha realizado en el sistema (Ca,Sr)CO₃-H₂O. Las conclusiones obtenidas podrían aplicarse, al menos, al rango de composiciones próximas a los extremos de la

solución sólida, CaCO_3 y BaCO_3 . Aun así, resulta necesario asumir ciertas simplificaciones.

Como hipótesis de partida, es posible afirmar que la solubilidad existente entre BaCO_3 (aragonito) y BaCO_3 (witherita) es a 25°C y 1 atm *como mínimo* tan baja como entre esas mismas fases a 550°C y 15 kbares (ver figura 3.4). Esta hipótesis es asumible, pues normalmente la extensión de una solución sólida es una función de la temperatura; a mayor temperatura, menor es el hueco de miscibilidad. La solubilidad entre el aragonito y la estroncianita es un buen ejemplo que valida esta aseveración: mientras que a altas temperaturas y presiones la solubilidad entre estas dos fases es completa (ver figura 3.4), a 25°C y 1 atm el hueco de miscibilidad es bastante extenso, comprendido entre $0,0058 \leq X_{\text{SrCO}_3} \leq 0,875$ (Plummer y Busenberg, 1987), tal como recoge la figura 2.8.

En esta aproximación se considerará que la solución sólida entre el aragonito y la witherita es regular y bastante inmiscible. A partir de los valores del producto de solubilidad del aragonito y la witherita (tabla 3.I y 3.II) y estimado el valor de $a_0=4$, sería factible elaborar un diagrama $\log \Sigma \Pi - X_{\text{Ba,aq}} - X_{\text{BaCO}_3\text{ortorrómbico}}$ (ver figura 3.5).

Tal como antes se apuntó, la solubilidad entre las fases BaCO_3 y CaCO_3 romboédricas se ha inferido únicamente a partir de datos experimentales; en concreto a partir de experimentos que estudian la incorporación de Ba^{2+} en calcita. Cualquier extrapolación de estos datos a todo el rango composicional de la solución sólida precisa asumir también un comportamiento regular de la misma. Esto es precisamente lo que Tesoriero y Pankow (1996) hacen. Estos autores realizaron estudios muy cuidadosos sobre la incorporación de distintos cationes, entre ellos del Ba^{2+} y obtuvieron un valor de a_0 de 4,6, lo que supone un límite de miscibilidad de 0,011. Dada la diferencia de radio entre el Ba^{2+} y el Ca^{2+} , este valor resulta perfectamente plausible.

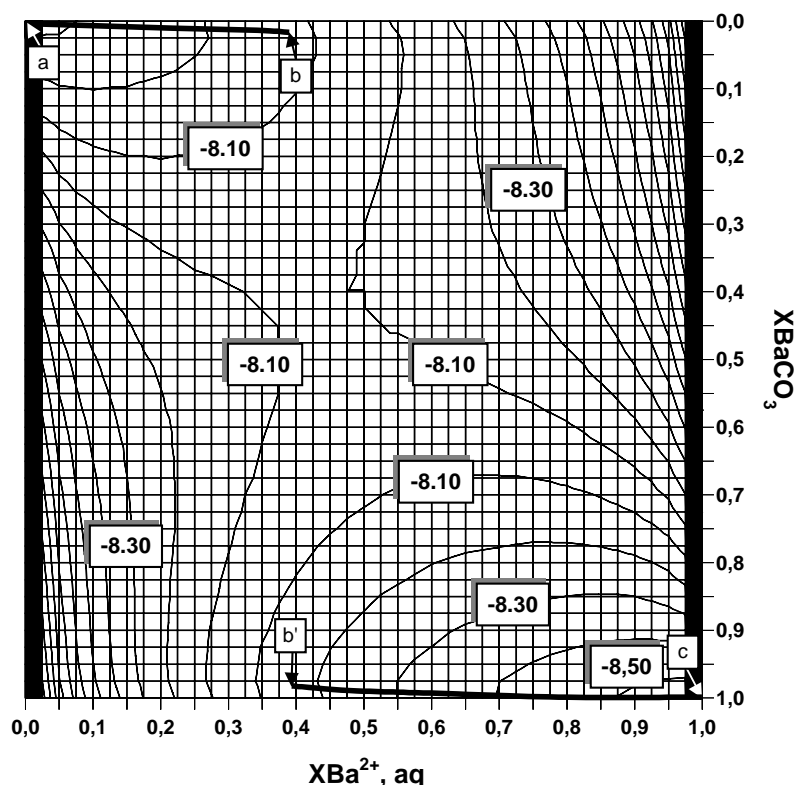


Figura 3.5. Modelización termodinámica del sistema aragonito-witherita- H_2O a 25°C . La superficie de saturación aparece proyectada en el plano $X_{\text{Ba,aq}} - X_{\text{BaCO}_3}$. Las curvas a-b y b'-c definen los pares de equilibrio termodinámico. Se ha asumido un comportamiento regular ($a_0=4$).

Sin embargo, Böttcher (1997) encuentra un error conceptual en el tratamiento seguido por estos autores. Este autor argumenta correctamente que en el análisis termodinámico de esta solución sólida no deben tenerse en cuenta los parámetros termodinámicos de la witherita y sí los de un carbonato de bario hipotético con estructura tipo calcita. Este es exactamente el mismo tratamiento que recibió la solución sólida $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ ortorrómbica. A partir de esta nueva consideración, el carácter de la solución sólida cambia radicalmente. Si bien el coeficiente de reparto en el equilibrio se mantiene inalterable, al considerar otro producto de solubilidad para la fase BaCO_3 ($10^{-5,26}$ frente al valor $10^{-8,56}$ utilizado por Tesoriero y Pankow) el valor de ζ_{BaCO_3} calculado a partir de la expresión:

$$\zeta_{BaCO_3} \approx \frac{K_{CaCO_3}}{K_{BaCO_3} D_{Ba,eq}} \quad (3.1)$$

se modifica, y en consecuencia el valor del límite de miscibilidad y de a_0 se verán también alterados (ver tabla 3.III).

Tabla 3.III. Parámetros de la solución sólida (Ca,Ba)CO₃ asumiendo un comportamiento regular según Tesoriero y Pankow (1996) y Böttcher (1997)

Autor	D _{Ba, ideal}	D _{Ba, equilibrio}	ζ_{BaCO_3}	a_0	X_m
Tesoriero y Pankow	1,2	0,012 ± 0,005	100	4,6	0,011
Böttcher	0,006		0,05	-5,30	-

Estos nuevos valores de a_0 no solo representan un cambio cuantitativo, sino también de tipo cualitativo. En efecto, a partir de los cálculos de Böttcher se deduce no sólo la ausencia de hueco de miscibilidad en la solución sólida, sino además, la existencia de una fuerte tendencia al ordenamiento. Este autor justifica los valores “anómalos” invocando procesos de substitución en posiciones fuera de la red tal como ha sugerido Pingitore (1986). De esta manera, el valor de a_0 sería en realidad mucho mayor de tal manera que la solución sólida podría seguir siendo regular. Sin embargo esta explicación no parece justificar los bajos valores de a_0 calculados. Para alcanzar la idealidad (esto es, un valor de $a_0 = 1$) se requiere que ¡sólo el 5% del Ba que forma parte del sólido ocupe posiciones de red!. Este valor sería aún menor si se considera una solución sólida regular. Naturalmente la red romboédrica no podría soportar las distorsiones provocadas por el 95% restante de iones Ba²⁺. Sería pues, inadecuado hablar de un carbonato con estructura romboédrica.

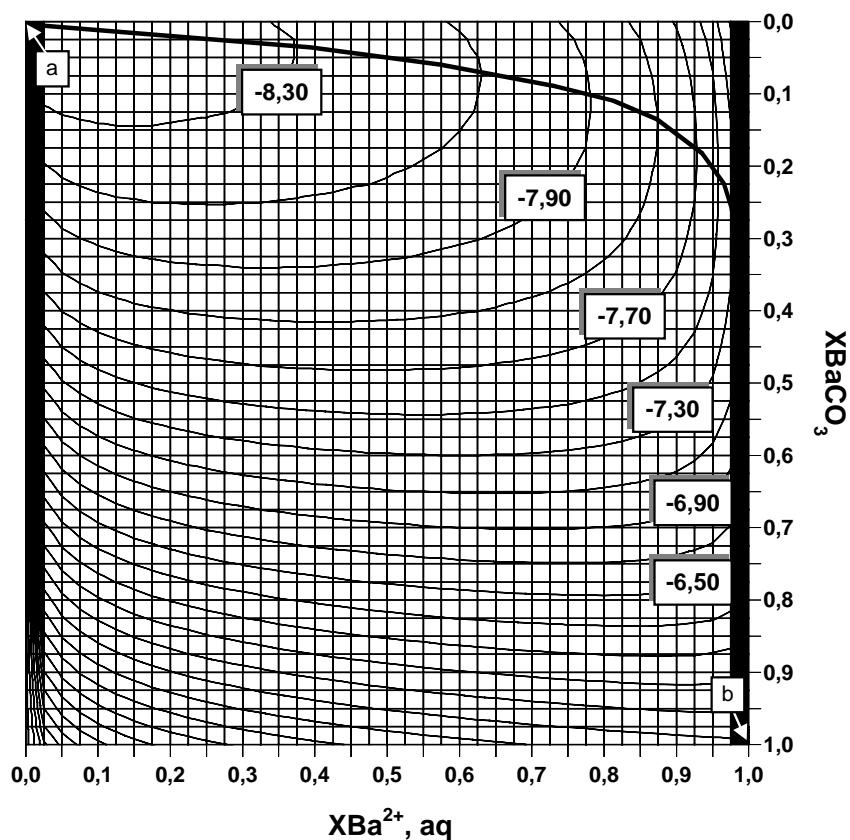


Figura 3.6. Modelización del sistema $\log\Sigma\Pi - X_{\text{Ba,aq}} - X_{\text{BaCO}_3\text{romboédrico}}$ realizada a partir de estimaciones realizadas por Böttcher (1997). La solución sólida no solamente no es regular, sino que además tiende al ordenamiento; $a_0 = -5,30$.

Otras alternativas posibles que expliquen esta situación controvertida podrían ser:

a) El valor del producto de solubilidad del carbonato de bario romboédrico hipotético estimado por Sverjensky y Molling es incorrecto. Si bien no se han verificado experimentalmente estos valores, las discrepancias existentes entre los valores reales obtenidos experimentalmente con los valores obtenidos por estos autores en otros carbonatos son menores que un 0,2% (ver apéndice 4), lo que sugiere una alta fiabilidad del método. No obstante podría tratarse de una excepción.

b) Estos valores son esencialmente correctos. Si bien es posible que un porcentaje del bario en el sólido no ocupe posiciones de red, los valores de a_0 reflejarían la verdadera naturaleza de la solución sólida es decir, tendencia al ordenamiento. Esta tendencia podría justificar la existencia de las distintas sales dobles. La figura 3.6 muestra la modelización del sistema $\log \Sigma \Pi - X_{\text{Ba,aq}} - X_{\text{BaCO}_3\text{romboédrico}}$ realizada a partir de las consideraciones de Böttcher (1997). Obviamente la existencia de una solución sólida de tipo ortorrómbica sería más estable al menos en los términos composicionales próximos al BaCO_3 .

c) La descripción de la solución sólida con un solo valor, a_0 puede resultar una simplificación excesiva y no reflejar el comportamiento real del sistema.

3.3.- Sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

El pequeño radio iónico del Mn (0,80 Å) condiciona que el carbonato de manganeso estable a 25° C y 1 bar (rodocrosita) cristalice en el sistema romboédrico. La principal diferencia con respecto a los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ es, por tanto, la ausencia de fases no romboédricas. Ello determina una menor complejidad termodinámica del sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en comparación con los sistemas tratados en los apartados anteriores.

Sin embargo, a pesar de la aparente sencillez de este sistema, las propiedades termodinámicas de la solución sólida $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ romboédrica no están aún definitivamente establecidas. En primer lugar, no existe consenso respecto al valor de K_s de la rodocrosita. La tabla 3.IV muestra el valor de K_s para la rodocrosita obtenido por distintos autores. En algunos casos, las diferencias son superiores a un orden de magnitud. Por otra parte, los estudios de esta solución sólida son más bien escasos y la mayoría de ellos se realizó a temperaturas muy superiores a 25° (Goldsmith y Graf, 1957; deCapitani y Peters, 1981; Capobianco y Navrotsky, 1987. Además, existe una sal doble, la kutnahorita $[\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2]$,

que cristaliza con la estructura de la dolomita, cuya relación de estabilidad con respecto a (Mn,Ca)CO₃ romboédrico no es del todo clara.

El trabajo más detallado realizado en este sistema a 25°C y un bar (McBeath et al., 1998) establece un hueco de miscibilidad para valores de X_{CaCO_3} menores de 0,186 y mayores de 0,734. Estos autores determinan la máxima estabilidad para valores X_{CaCO_3} próximos a 0,5, correspondientes, quizás a la kutnahorita. Estos valores se ajustan bastante bien a los mostrados por cristales naturales de (Mn,Ca)CO₃ (Winter et al., 1981).

Tabla 3.IV. Compilación de Ks de la rodocrosita a 25°C

Autores	K _s
Garrels et al. (1960)	-10,99
Garrels et al. (1960)	-10,25
Johnson (1982)	-10,55
Robie et al. (1978)	-10,51
Robie (1966)	-9,89
Wagman et al. (1982)	-10,62
Latimer (1952)	-9,97
McBeath et al. (1998)	-9,43

3.4.- Cálculo de la especiación

La especiación de los diferentes sistemas estudiados se ha llevado a cabo de acuerdo con el modelo teórico expuesto en el apéndice 1. La elección de las especies se ha realizado a partir de datos bibliográficos, escogiéndose en cada caso las que pueden tener un significado cuantitativo apreciable.

En el sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ se han considerado las siguientes especies: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Ba^{2+} , NO_3^- (o Cl^-), Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , CaOH^+ , BaOH^+ , NaOH^0 , CaCO_3^0 , BaCO_3^0 , NaCO_3^- , NaNO_3^0 (o NaCl^0), CaHCO_3^+ , BaHCO_3^+ , Na_2CO_3^0 y NaHCO_3^0 .

En el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3$ se han tomado: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Cl^- , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , CaOH^+ , SrOH^+ , NaOH^0 , CaCO_3^0 , SrCO_3^0 , NaCO_3^- , NaCl^0 , CaHCO_3^+ , SrHCO_3^+ , Na_2CO_3^0 y NaHCO_3^0 .

Por último, en el sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ las especies consideradas han sido: H^+ , OH^- , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Cl^- , Na^+ , CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3^0 , CaOH^+ , MnOH^+ , NaOH^0 , CaCO_3^0 , MnCO_3^0 , NaCO_3^- , NaCl^0 , CaHCO_3^+ , MnHCO_3^+ , Na_2CO_3^0 y NaHCO_3^0 .

Las constantes de equilibrio de las reacciones de asociación aparecen recogidos en la tabla 3.V. Todos los valores corresponden a 25° C y 1 atmósfera de presión, que fueron las condiciones en que se llevaron a cabo tanto los experimentos de AFM como los de crecimiento cristalino en tubos de gel. A la derecha aparece la fuente bibliográfica de la que se ha obtenido cada una de las constantes.

Tabla 3.V. Equilibrios químicos

$[H^+][OH^-] = 10^{-13,997}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[H_2CO_3^0]}{pCO_2} = 10^{-1,464}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[H_2CO_3^0]}{[H^+][HCO_3^-]} = 10^{6,352}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[HCO_3^-]}{[H^+][CO_3^{2-}]} = 10^{10,329}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[NaCO_3^-]}{[Na^+][CO_3^{2-}]} = 10^{1,27}$	Ball et al. (1981)
$\frac{[Na_2CO_3^0]}{[Na^+]^2[CO_3^{2-}]} = 10^{0,672}$	Ball et al. (1981)
$\frac{[NaHCO_3^0]}{[Na^+][HCO_3^-]} = 10^{-0,25}$	Ball et al. (1981)
$\frac{[NaOH^0]}{[Na^+][OH^-]} = 10^{-0,2}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[NaCl^0]}{[Na^+][Cl^-]} = 10^{-1,602}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[CaCO_3^0]}{[Ca^{2+}][CO_3^{2-}]} = 10^{3,22}$	Plummer y Busenberg (1982)
$\frac{[CaOH^+]}{[Ca^{2+}][OH^-]} = 10^{1,3}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[CaHCO_3^+]}{[Ca^+][HCO_3^-]} = 10^{1,11}$	Plummer y Busenberg (1982)
$\frac{[BaCO_3^0]}{[Ba^{2+}][CO_3^{2-}]} = 10^{2,71}$	Busenberg y Plummer (1986)

$\frac{[\text{BaOH}^+]}{[\text{Ba}^{2+}][\text{OH}^-]} = 10^{0,6}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[\text{BaHCO}_3^+]}{[\text{Ba}^+][\text{HCO}_3^-]} = 10^{0,982}$	Busenberg y Plummer (1986)
$\frac{[\text{SrCO}_3^0]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{1,18}$	Busenberg et al. (1984)
$\frac{[\text{SrOH}^+]}{[\text{Sr}^{2+}][\text{OH}^-]} = 10^{0,8}$	Busenberg et al. (1984)
$\frac{[\text{SrHCO}_3^+]}{[\text{Sr}^+][\text{HCO}_3^-]} = 10^{2,81}$	Busenberg et al. (1984)
$\frac{[\text{MnCO}_3^0]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]} = 10^{4,10}$	Fouillac y Criaud (1984)
$\frac{[\text{MnOH}^+]}{[\text{Mn}^{2+}][\text{OH}^-]} = 10^{3,4}$	Smith y Martell (1976)
$\frac{[\text{MnHCO}_3^+]}{[\text{Mn}^+][\text{HCO}_3^-]} = 10^{1,8}$	Smith y Martell (1976)

-4-

FORMACIÓN A ESCALA MOLECULAR DE
SOLUCIONES SÓLIDAS

4. Formación a escala molecular de soluciones sólidas

4.1.- Microscopio de Fuerza Atómica: fundamentos y aplicación a la Mineralogía

4.1.1.- Introducción

4.1.2.- Fundamentos de la Microscopía de Fuerza Atómica

4.1.3.- Aplicación del AFM a la mineralogía

4.2.- Formación de soluciones sólidas sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

4.2.1.- La superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con aire

4.2.2.- Disolución y crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

4.2.3.- Sistema (Ba,Ca)CO₃-H₂O

4.2.4.- Sistema (Sr,Ca)CO₃-H₂O

4.2.5.- Sistema (Mn,Ca)CO₃-H₂O

4.3.- Discusión

4.1.- Microscopio de Fuerza Atómica: fundamentos y aplicación a la Mineralogía

4.1.1.- Introducción

El microscopio de fuerza atómica (atomic force microscope, AFM) pertenece a una extensa familia de microscopios (conocidos como SPMs o Scanning Probe Microscopes) diseñados para estudiar distintas propiedades de superficie de los sólidos y, por tanto, muy utilizados en una amplia variedad de disciplinas científicas, tales como biología, física y química del estado sólido, mineralogía, etc. El primer SPM desarrollado fue el microscopio de efecto túnel (STM), inventado en 1981 por Gerd Binnig y Heinrich Rohrer para IBM, quienes fueron galardonados por ello en 1986 con el premio Nobel de Física. Un STM consta básicamente de una punta extremadamente delgada con la que se realiza un barrido controlado de la superficie. El funcionamiento de este microscopio se basa en el paso de corriente entre la punta y la superficie objeto de estudio cuando ambas se encuentran separadas por una distancia aproximada de 10 Å. Dicho paso de corriente se debe a un fenómeno cuántico llamado efecto túnel y para que se produzca es necesario que tanto la muestra como la punta sean conductoras o semiconductoras. La corriente túnel resultante (flujo de electrones

desde la punta a la muestra o viceversa) varía con la distancia muestra-punta y es la variación de esta señal la que se utiliza para crear la imagen. El flujo de corriente varía de forma exponencial con la distancia, lo que posibilita una precisión vertical de sub-angstroms y una resolución lateral atómica. A comienzos de los ochenta se obtuvieron imágenes de la superficie (111) del silicio donde era posible ver los átomos individuales. A partir de entonces, el STM demostró ser una herramienta con enormes posibilidades, pues además de proporcionar imágenes de la periodicidad cristalina de numerosos materiales conductores o semiconductores, mostró su utilidad para el estudio de vacantes en la estructura, escalones, dominios y sus bordes, emergencia de dislocaciones, etc. Aplicando un principio similar, pero utilizando como señal generadora de las imágenes las variaciones de las fuerzas de interacción existentes entre la punta y la muestra, se desarrolló el AFM (Binnig et al., 1986). Ello permitió visualizar superficies de materiales aislantes como las cerámicas, polímeros, material biológico, así como un gran número de minerales. El resto de SPMs se desarrollaron con el fin de medir propiedades físicas como el magnetismo, elasticidad, capacitancia, conductividad térmica etc. a escala nanométrica. Una de las características más sobresalientes de estos instrumentos es su versatilidad. La mayoría de los SPMs permiten el paso de un tipo de microscopía a otra realizando pequeñas modificaciones en el hardware. A veces solo es necesario cambiar el modo de operación utilizando para ello el software que lleva incorporado el microscopio. Los diferentes tipos de SPMs existentes y sus utilidades aparecen recogidos en la tabla 4.I.

Entre los distintos SPMs, el microscopio de fuerza atómica (AFM) destaca por su versatilidad e interés para el estudio de procesos en minerales. En esta tesis, el AFM ha constituido una herramienta fundamental y, por ello, a continuación se explica con detalle su funcionamiento.

Tabla 4.1. Distintos tipos de SPMs

SPMs Y TÉCNICAS ASOCIADAS	UTILIDADES PRINCIPALES
• Scanning Tunneling Microscope (STM)	Generación de imágenes tridimensionales de superficies conductoras y semiconductoras con resolución atómica.
• Atomic Force Microscope (AFM)	Obtención de la topografía de una superficie a escala atómica.
• Lateral Force Microscope (LFM)	Medición de variaciones de la fricción debidas a cambios de material o de la pendiente.
• Magnetic Force Microscope (MFM)	Información sobre las propiedades magnéticas de la muestra.
• Force Modulation Microscope (FMM)	Caracterización de las propiedades elásticas de la muestra.
• Phase Detection Microscope (PDM)	Captación de variaciones de propiedades superficiales como elasticidad, adhesión y fricción.
• Electrostatic Force Microscopy (EFM)	Localización de distintos dominios con distinta carga en la muestra.
• Scanning Capacitance Microscope (SCM)	Medición de variaciones espaciales en la capacitancia.
• Thermal Scanning Microscope (TSM)	Medición de la conductividad térmica.
• Near-field Scanning Optical Microscopy (NSOM)	Mejora la resolución de un microscopio óptico tradicional en 1 orden de magnitud.
• Nanolitografía	Manipulación de la superficie de la muestra.

4.1.2.- Fundamentos de la microscopía de fuerza atómica

4.1.2.1.- Funcionamiento general del AFM

Un microscopio de fuerza atómica posee una punta aguda, generalmente de unas pocas micras de longitud y un diámetro inferior a los 100\AA , que se encuentra montada sobre una pieza de metal flexible o fleje (“cantilever”). Con ayuda de un ordenador, la punta se aproxima lentamente a la muestra situada sobre un escáner piezoeléctrico, el cual realiza un movimiento vibratorio en las direcciones

X e Y. Una vez alcanzada la distancia adecuada, el fleje comienza a efectuar un barrido de la superficie que se quiere observar. Durante el barrido, un rayo láser incide sobre el fleje de tal modo que las flexiones laterales y verticales del fleje producidas por las fuerzas de interacción existentes entre la punta y la superficie provocan variaciones en la dirección del haz luminoso. Estas variaciones son recogidas por un fotodetector. Mediante un procesamiento adecuado, el ordenador convierte las señales recibidas desde el fotodetector en un mapa topográfico de la superficie a escala nanométrica, pudiéndose alcanzar resoluciones laterales del orden de 10\AA y en la vertical de $0,1\text{\AA}$. Un esquema general del funcionamiento de un AFM aparece en la figura 4.1.

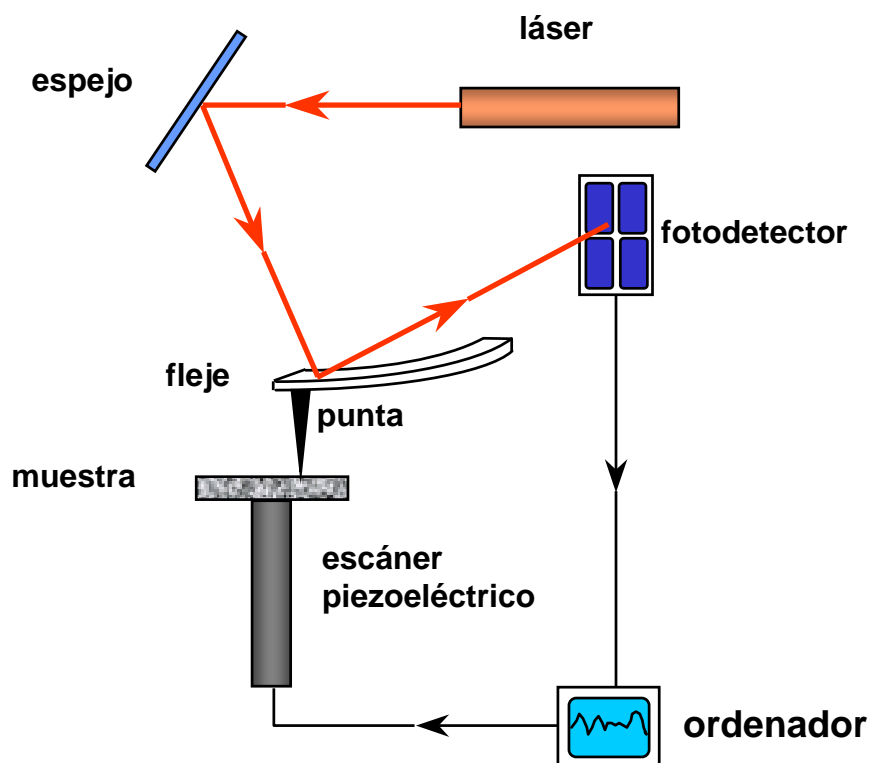


Figura 4.1. Esquema del funcionamiento de un AFM

4.1.2.2.- Elementos principales de un AFM

El límite de resolución que alcanza un AFM depende críticamente de tres elementos: el **escáner piezoeléctrico**, el **fleje** y la **punta**. Los materiales con propiedades piezoeléctricas son aquellos que cambian de dimensiones en respuesta a un voltaje aplicado y pueden diseñarse para que realicen un movimiento deseado en las direcciones X, Y y Z. Los escáneres piezoeléctricos de un AFM (figura 4.2a) están fabricados a partir de polvo cerámico de titanato de plomo y zirconio al que se le añaden determinados dopantes, con lo que se consigue una optimización de las propiedades piezoeléctricas y, por consiguiente, un movimiento perfectamente controlado según el esquema de la figura 4.2b. La línea de barrido puede tener una longitud comprendida entre varias decenas de angstroms hasta mas de 100 micras pudiéndose obtener desde 64 hasta 512 puntos de información por línea. En la dirección vertical, el escáner puede captar variaciones de altura desde un rango de subangstroms hasta 10 micras.

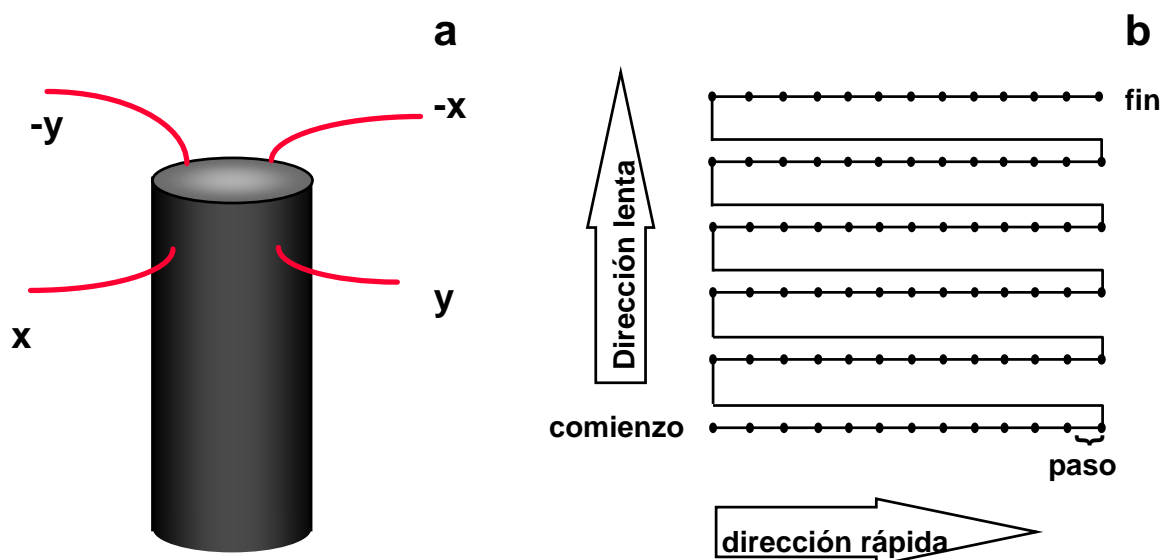


Figura 4.2. Esquema del escáner piezoeléctrico y su movimiento.

Los flejes y sus puntas son los otros componentes fundamentales del sistema. La figura 4.3a muestra una imagen de un fleje obtenida con un microscopio electrónico de barrido. Ambos componentes están fabricados de

silicio o de nitruro de silicio (Si_3N_4). Dependiendo del modo de operación del AFM que se utilice, el fleje debe poseer una constante elástica determinada, que vendrá determinada por su composición y sobre todo por sus dimensiones. Por otra parte, las puntas más afiladas disponibles comercialmente tienen un radio de 50 \AA , lo que permite obtener una resolución lateral de 10 a 20 \AA (figura 4.3b).

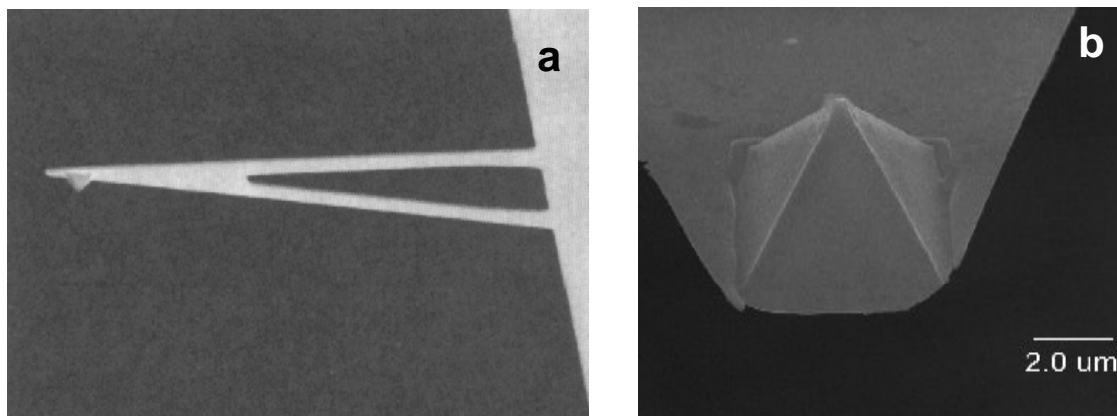


Figura 4.3. Imagen de un fleje (a) y de una punta (b).

4.1.2.3.- Fuerzas involucradas en la generación de imágenes de AFM

Existen distintos tipos de fuerzas que contribuyen a la flexión del fleje y que por tanto, van a determinar la imagen generada por el ordenador. Sin embargo, para distancias punta-muestra típicas de barrido, únicamente son importantes las fuerzas de van der Waals, de carácter atractivo, y las columbianas, de carácter repulsivo. La variación de estas fuerzas con la distancia entre punta-muestra aparece reflejada en la figura 4.4. En el lado derecho de la curva los átomos de la punta y la muestra están separados por una distancia relativamente grande. Cuando se produce la aproximación entre ambas, empieza a aparecer una fuerza atractiva muy débil entre la punta y la muestra, que va aumentando poco a poco hasta que los átomos están tan próximos que sus respectivas nubes electrónicas empiezan a repelerse electrostáticamente. Si la aproximación continúa, se llegará a una situación de equilibrio, en donde la fuerza atractiva de van der Waals se contrarresta con las fuerzas columbianas repulsivas. Este equilibrio de fuerzas ocurre únicamente a unos pocos angstroms de distancia. Por fin, cuando las

fuerzas repulsivas dominan, se puede decir que los átomos de la punta y de la muestra están en contacto.

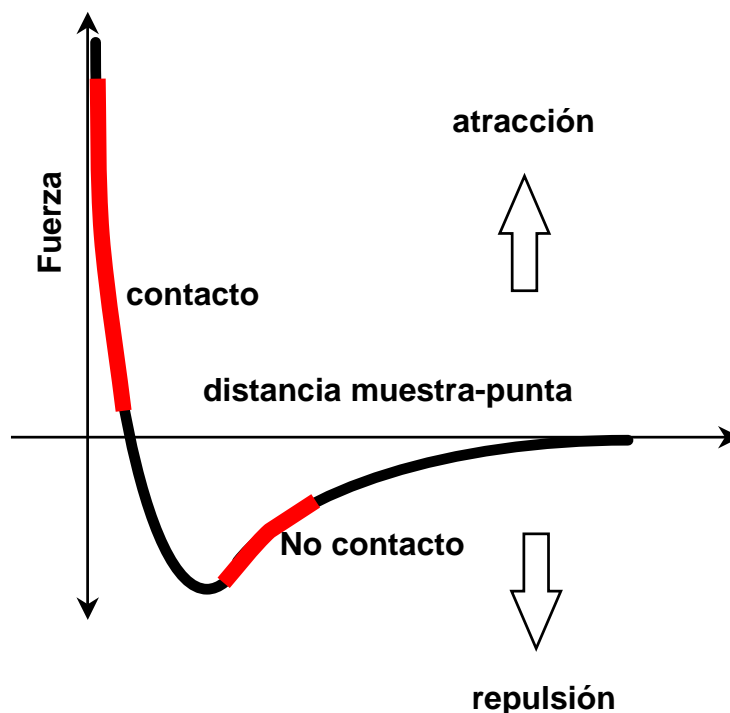


Figura 4.4. Esquema de las fuerzas que intervienen en la generación de imágenes en un AFM.

4.1.2.4.- Modos de operación

Dependiendo de la distancia punta-muestra a la que se realice el barrido, podemos definir tres modos de operación del AFM: de contacto, de no contacto, y de contacto intermitente.

En el modo de contacto, también conocido como modo repulsivo, se produce un contacto físico suave entre la punta y la muestra. La punta está unida a un fleje que posee una constante elástica menor que la que mantiene a los átomos juntos en la muestra. Por tanto, cuando se produce el barrido, la fuerza de contacto provoca que el fleje se flexione para acomodarse a los cambios en la topografía de la muestra. Una vez que el fotodetector registra la flexión del fleje,

es posible, a su vez, generar los datos topográficos de dos maneras diferentes: operando en el modo de altura constante o en el modo de fuerza constante (figura 4.5). En el primer caso, es la variación en la fuerza lo que se utiliza para generar directamente la topografía. En el segundo caso, la flexión del fleje se mantiene constante y es la señal enviada por el ordenador para mover el escáner en la vertical (con el fin de mantener la fuerza constante) la que se emplea para generar la imagen. Para mantener la flexión constante se precisa que un circuito de retroalimentación opere en el sistema y ello determina que la velocidad de barrido sea más lenta. Sin embargo, la fuerza total que ejerce la punta sobre la muestra está bien controlada. El modo de altura constante se utiliza sobre todo para obtener imágenes de superficies atómicamente planas, donde las flexiones y por tanto las variaciones de la fuerza aplicada, son pequeñas. Puesto que la velocidad de barrido es elevada, su uso es esencial en el estudio de superficies que se modifican rápidamente con el tiempo. Para el resto de aplicaciones, es preferible operar con el modo de fuerza constante.

En el modo de no contacto, la fuerza existente entre la punta y la muestra es muy baja, generalmente en torno a los 10^{-12} N (frente a 10^{-7} - 10^{-6} N en el modo de contacto), por lo que su uso es especialmente adecuado para el estudio de muestras elásticas o blandas.

En el modo de contacto intermitente la distancia punta-muestra es algo menor que en el de no contacto, por lo que sólo se produce un ligero contacto entre ambas. Esto tiene la ventaja de no dañar la muestra, ya que las fuerzas laterales de fricción entre la punta y la muestra se eliminan. Por otra parte, este modo es más efectivo que el de no contacto pues permite obtener imágenes de mayor área. La tabla 4.II resume los distintos modos de operación del AFM así como de sus principales aplicaciones.

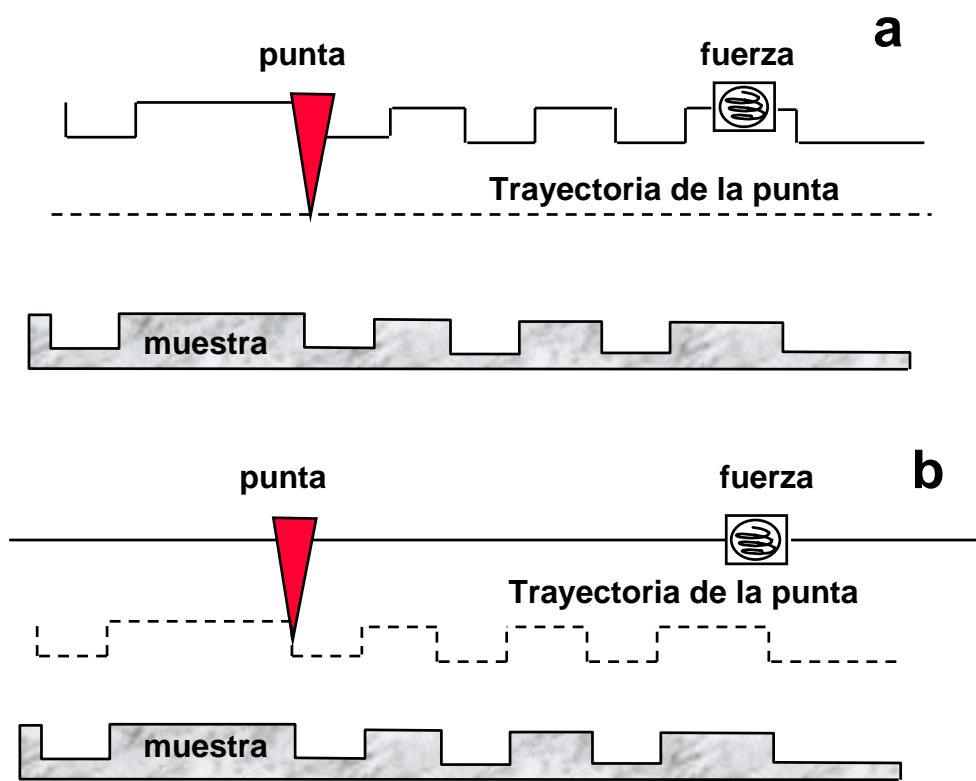


Figura 4.5. Comparación entre los modos de operación de altura constante (a) y fuerza constante (b).

Normalmente un AFM registra tanto las señales de altura como las de flexión lateral (ver Lateral Force Microscope, tabla 4.1), las cuales pueden originarse bien por variaciones en la fricción superficial producidas por un cambio de material, bien por cambios de la pendiente (figura 4.6). Para separar ambos efectos es necesario, por tanto obtener simultáneamente imágenes de LFM y AFM.

Tabla 4.II. Modos de operación de un AFM

MODOS	APLICACIONES	FUERZAS
<ul style="list-style-type: none"> • Contacto <ul style="list-style-type: none"> • Altura constante • Fuerza constante 	Estudio de superficies rígidas Estudio de superficies muy planas y que cambian rápidamente con el tiempo. Estudio del resto de superficies	Columbianas (repulsivas)
• No Contacto	Estudio de muestras elásticas o blandas	Van der Waals (atractivas)
• Intermitente	Estudio de cualquier tipo de muestra (barrido de zonas más amplias).	Columbianas (débiles).

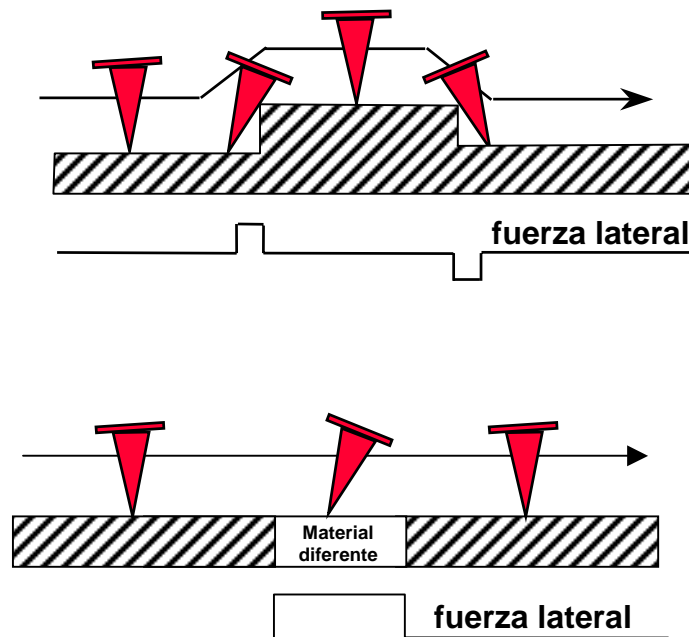


Figura 4.6. Flexión lateral del fleje debido a cambios en la pendiente (a) y en la fricción (b)

4.1.2.5.- Celda de fluidos

Los SPMs presentan ventajas fundamentales con respecto a los microscopios electrónicos de barrido los cuales deben operar en alto vacío para evitar que los electrones resulten desviados. En primer lugar, permiten una mayor resolución. En segundo lugar, permiten observar superficies en contacto con distintos tipos de atmósferas o inmersas en medios líquidos.

Para trabajar con líquidos en un SPM es necesario incorporar como accesorio una celda de fluidos como la que se muestra la figura 4.7. Puesto que con los SPMs es posible recoger imágenes sucesivas de una superficie, este tipo de microscopía permite realizar estudios dinámicos de los procesos de interacción entre la superficie y un fluido. Todas estas características convierten al AFM en una herramienta fundamental para el estudio de procesos de disolución y cristalización a escala molecular.

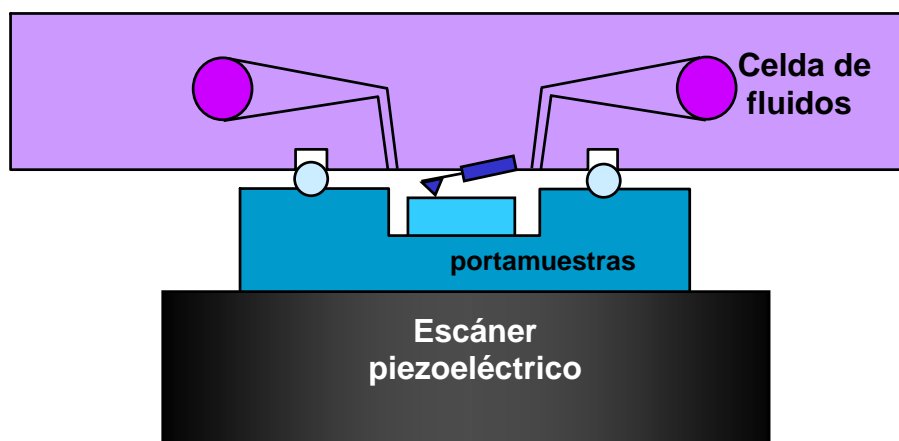


Figura 4.7. Esquema de una celda de fluidos

4.1.3.- Aplicación del AFM a la mineralogía

La aplicación del AFM al estudio de minerales no se hizo esperar y, desde comienzos de los años 90, han sido numerosos los minerales observados con este microscopio (albita (Hochella et al., 1990; Drake y Hellmann, 1991), hematites (Johnson et al., 1991), zeolitas (Weisenhorn et al., 1990), algunos filosilicatos (Lindgreen et al., 1991), etc). El principal objetivo de los primeros trabajos fue obtener información “estática” de la estructura y microtopografía de las superficies minerales. Sin embargo, el éxito obtenido en la observación *ex situ* de pozos de disolución (“etch pits”) y escalones de crecimiento atómicos en superficies de cuarzo (Gratz et al., 1991), animó a los científicos a intentar obtener imágenes *in situ* de los procesos de disolución y crecimiento cristalino. Las primeras imágenes que mostraron cambios en la superficie topográfica de un mineral en tiempo real y a escala atómica se obtuvieron al hacer circular en una celda de fluidos soluciones acuosas subsaturadas y sobresaturadas sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita (Hillner et al., 1992). La relevancia de este trabajo pionero quedó patente al permitir confirmar la existencia de escalones monomoleculares y el papel relevante de los mismos en los procesos de disolución y crecimiento cristalino. Por otra parte, se observó por vez primera un movimiento de los escalones altamente anisótropo no predicho por la teoría, desmintiendo la simetría ortorrómbica de crecimiento anticipada por Compton y Unwin (1990). Las enormes posibilidades del AFM mostradas en este trabajo no pasaron inadvertidas a la comunidad científica y desde su publicación se han sucedido numerosos estudios sobre el crecimiento cristalino de sustancias puras en medios acuosos a escala nanométrica (Gratz et al., 1993; Bosbach et al., 1998; Pina et al., 1988a). Algunos de estos trabajos han permitido contrastar las predicciones de las teorías clásicas de crecimiento cristalino, valorar sus limitaciones y evaluar la influencia que ejercen la estructura de superficie y la microtopografía de las caras de un cristal sobre su propio desarrollo (Pina et al., 1998a y b; Risthaus et al., 1998). Otros estudios se han centrado en el efecto que distintas impurezas añadidas intencionadamente en el medio de cristalización ejercen sobre el crecimiento (Land et al., 1999). Además, el AFM ha demostrado

su validez en el estudio de transformaciones minerales mediante reacciones disolución-cristalización (Pina et al., 2000b; Astilleros et al., 2000b).

Los últimos avances de la técnica han posibilitado la observación *in situ* de procesos de disolución en condiciones hidrotermales (Jordan et al., 1999). Los actuales HAFM (Hydrothermal Atomic Force Microscopy) permiten trabajar a temperaturas por encima de 125°, si bien se están diseñando nuevos aparatos que conseguirán trabajar a temperaturas más elevadas.

4.2.- Formación de soluciones sólidas sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

4.2.1.-La superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con aire

Hasta hace sólo unos pocos años se pensaba que en ausencia de una solución acuosa visible en contacto con una superficie mineral, esta debía permanecer básicamente inalterable. Sin embargo, las observaciones realizadas con el AFM por diversos autores (Stipp, 1994, Stipp et al., 1996) muestran como las caras $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita, lejos de permanecer estáticas en contacto con el aire, presentan una gran reactividad, sufriendo numerosos procesos de reorganización. Esta movilización de material, producida probablemente por difusión, determina la aparición tanto de pozos ("pits") como de montículos ("hillocks") sobre la superficie.

La secuencia de imágenes de AFM de la figura 4.8, tomada siguiendo un protocolo experimental similar al propuesto por Stipp et al. (1996), muestra el característico proceso de reordenamiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con aire. Durante los primeros minutos después de exfoliar la muestra, se observa una continua acumulación de material, preferentemente a favor de los escalones. En la figura 4.9 se observa como el material tiende a acumularse en las terrazas adoptando morfologías dendríticas, mientras que los escalones parecen poco afectados por la acumulación. Ambos procesos ponen de manifiesto la reactividad y capacidad de organización de las superficies de exfoliación de la calcita.

Un hecho que resulta sorprendente es que las imágenes únicamente muestran signos de acumulación de material. Ni en las observaciones de Stipp et al. (1996) ni en las realizadas en este trabajo se ha observado disolución de la superficie de calcita en contacto con aire.

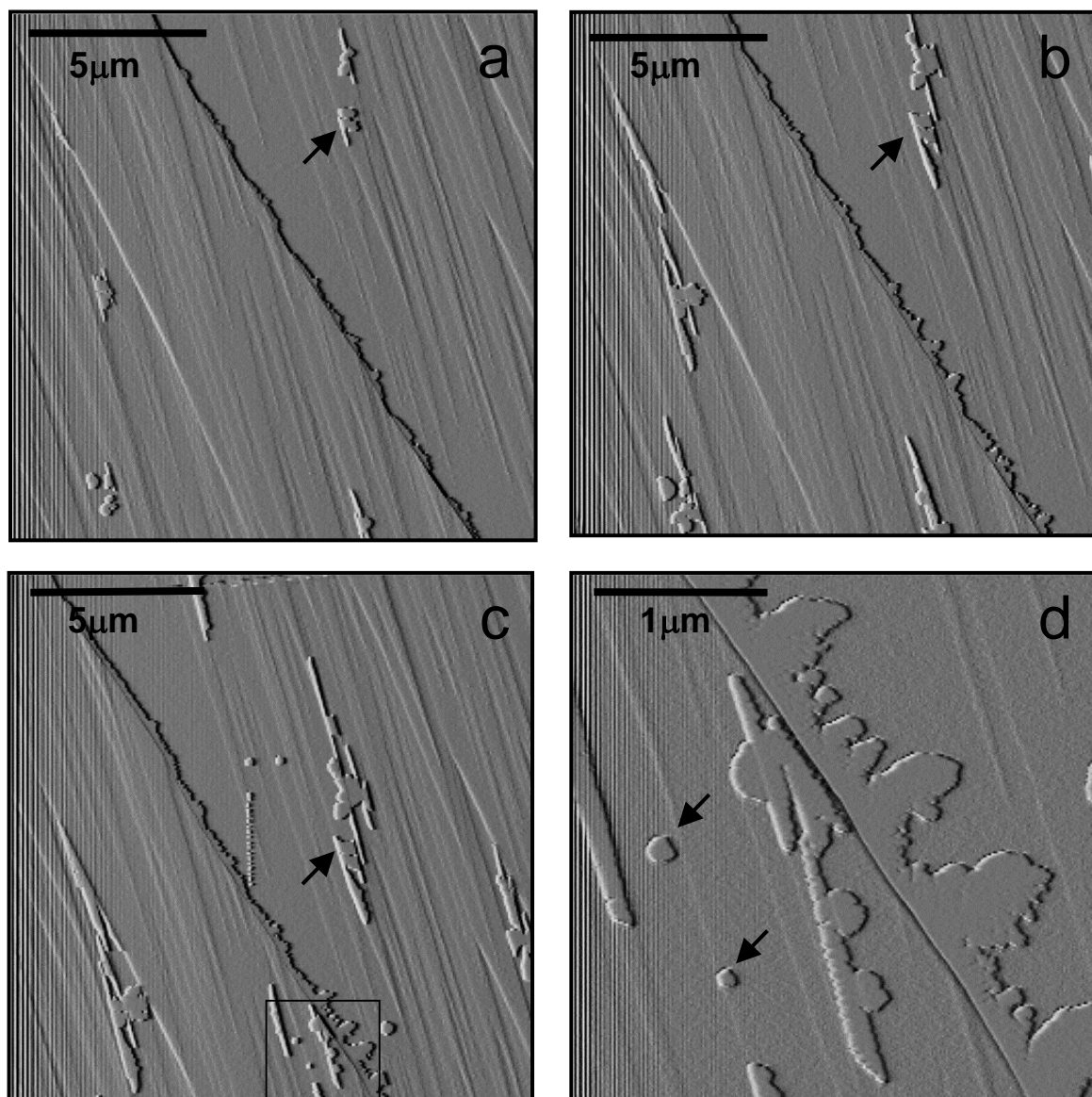


Figura 4.8. Secuencia de imágenes de AFM que muestra la evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con aire. Pocos minutos después de exfoliar la superficie, se produce una acumulación continua de material, principalmente a favor de los escalones (a), (b) y (c), aunque también, en menor proporción sobre las terrazas (flechas de la figura d). El crecimiento de material es de tipo dendrítico (figura d). El intervalo de tiempo transcurrido entre las fotos a y d es de unos pocos minutos. Las flechas sobre las figuras a, b y c, son marcas de referencia. La figura d es un detalle de la figura c (recuadro).

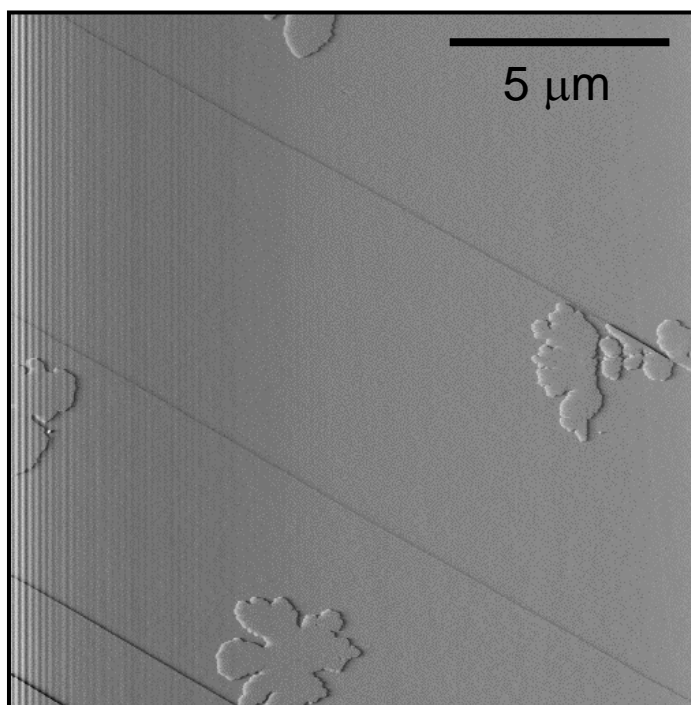


Figura 4.9. Imagen de AFM que muestra la acumulación de material sobre una superficie de calcita en contacto con aire. En este caso, el proceso de acumulación se produce de manera preferente sobre las terrazas, permaneciendo los escalones prácticamente inalterados. El material crece adoptando morfologías dendríticas.

Los cambios observados pueden explicarse parcialmente teniendo en cuenta los fenómenos de hidratación que sufre la superficie en contacto con aire. La estructura real de la superficie de la calcita no debe considerarse como una simple terminación de la estructura del sólido. Por el contrario, debido a la existencia de enlaces entre la superficie de la calcita y las especies CO_3H^- y CaOH^+ , ésta se encuentra fuertemente, hidratada incluso tras una larga exposición en condiciones de alto vacío (Stipp y Hochella, 1991, Stipp et al., 1998, Stipp, 2000). La saturación de los enlaces con dichas especies tiene como consecuencia la reducción de la barrera para la difusión. Por otra parte, Cleveland et al. (1995) y Chiarello et al. (1993) han demostrado, a partir del registro de las fuerzas que afectan a la punta de un AFM cuando se aproxima a la muestra, que

las superficies de calcita expuestas al aire están cubiertas por una lámina de agua capilar de un espesor de al menos 20 capas monomoleculares.

Stipp et al. (1996) argumentan que la acumulación sistemática de material sobre las terrazas y los escalones podría deberse a la presencia de partículas diminutas de calcita que se forman al exfoliar el mineral. Dichas partículas permanecen fuertemente fijadas a la superficie de la misma. Tras la formación de una lámina de agua sobre la superficie expuesta, se inicia un proceso de envejecimiento de Ostwald (“Ostwald ripening”). Este proceso conduce a una reducción de la energía libre superficial por medio de la disolución de los cristales diminutos y la posterior recristalización en el substrato de mayor tamaño.

Cuando las superficies de calcita sufren una manipulación distinta, el comportamiento observado difiere substancialmente. Así, las superficies que inmediatamente después de ser exfoliadas son puestas en contacto con una solución acuosa en equilibrio con el CO₂ atmosférico y con calcita y secadas posteriormente, tienden a desarrollar pozos de disolución durante su exposición en aire. Este comportamiento se puede justificar por la disolución de las partículas generadas en la exfoliación. Sin embargo, un proceso de envejecimiento de Ostwald como el descrito por estos autores, el cual debe desarrollarse necesariamente bajo condiciones muy próximas al equilibrio termodinámico, difícilmente puede justificar las morfologías dendríticas, típicas del crecimiento a partir de soluciones muy sobresaturadas.

Las implicaciones de los procesos observados pueden ser muy importantes. La naturaleza dinámica de la superficie de la calcita podría justificar la formación de soluciones sólidas tipo (Ca,Me)CO₃ (donde Me son metales tóxicos compatibles estructuralmente con la calcita como el cadmio (Stipp et al., 1992) y el zinc (Stipp, 1994)) en superficies “secas” debido a un proceso de adsorción y posterior recristalización de dichos metales sobre la superficie de la calcita.

4.2.2.- Disolución y crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

La disolución y el crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita a escala molecular son procesos bien estudiados. De hecho, las primeras secuencias de imágenes mostrando la evolución de una superficie mineral a tan pequeña escala en contacto con una solución subsaturada o sobresaturada fueron obtenidas precisamente sobre dicha superficie de calcita (Hillner et al., 1992). Desde la publicación de este primer trabajo, numerosos autores han abordado el estudio a escala molecular de la disolución y el crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita (Gratz et al., 1993; Jordan y Rammensee, 1998; Teng et al., 2000) y en la actualidad ambos procesos son bien comprendidos.

La descripción e interpretación de la disolución y el crecimiento de una superficie cristalina constituyen el punto de partida necesario para analizar fenómenos más complejos como el papel que juegan determinadas impurezas añadidas al medio de cristalización en los procesos de crecimiento y transformación mineral. Dichos aspectos serán considerados en próximos capítulos. En este apartado se presentan imágenes de la disolución y crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tomadas con un AFM. Estas imágenes permitirán ilustrar los fenómenos y apoyar la interpretación que los autores mencionados anteriormente han dado a los mismos.

4.2.2.1.- Disolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

Los experimentos realizados se llevaron a cabo a 25° C en una celda de fluidos (similar a la mostrada en la figura 4.7) incorporada a un AFM. Para evitar en la medida de lo posible los fenómenos de reorganización que la calcita sufre en contacto con el aire (ver apartado previo), las superficies utilizadas como sustrato se exfoliaron inmediatamente antes de cada experimento. Una vez realizado el montaje de la celda de fluidos y enfocada la muestra, se inyectó agua destilada a través de la misma. Con el fin de evitar el equilibrio muestra-solución, la inyección del agua destilada se realizó de manera continuada.

La figura 4.10 muestra el aspecto que presenta la superficie $\{10\bar{1}4\}$ a los pocos minutos de inyectar agua. En la imagen de la izquierda (figura 4.10a) las diferencias de tonalidad revelan diferencias de altura. Las regiones con tonalidades oscuras son las que se encuentran a una mayor profundidad, mientras que las zonas claras revelan áreas de mayor altura. La diferencia de altura que hay entre dos áreas contiguas es de 3 \AA , que corresponde al espesor de una celda unidad. Los rasgos topográficos de la superficie aparecen realzados cuando se recoge la señal de flexión lateral (figura 4.10b).

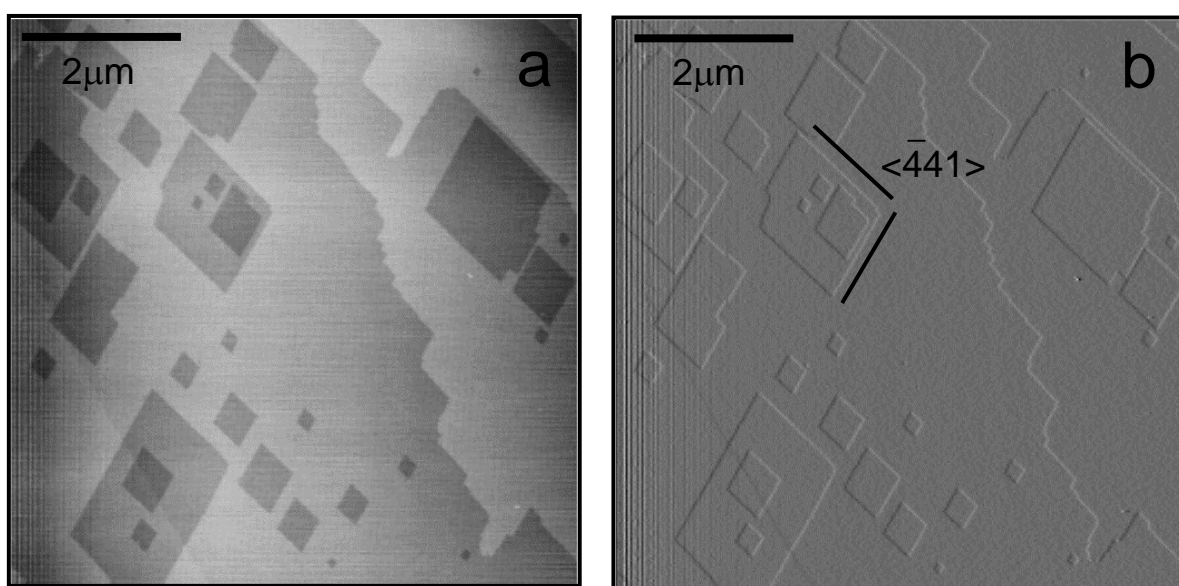


Figura 4.10. Imágenes de AFM (a) y LFM (b) de la disolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tomadas simultáneamente en el modo de fuerza constante en agua destilada. Ambas imágenes muestran la formación de pozos de disolución poco profundos de 3 \AA de altura y limitados por las direcciones $\langle\bar{4}41\rangle$.

Una secuencia típica de disolución aparece en la figura 4.11. El lapso de tiempo transcurrido entre foto y foto fue de unos 30 segundos. La disolución se produce a favor de los escalones formados al exfoliar la muestra y por la formación y expansión lateral de pozos de disolución. Una característica común a todas las superficies estudiadas es la aparición de pozos de disolución poco profundos (3 \AA) de morfología romboédrica.

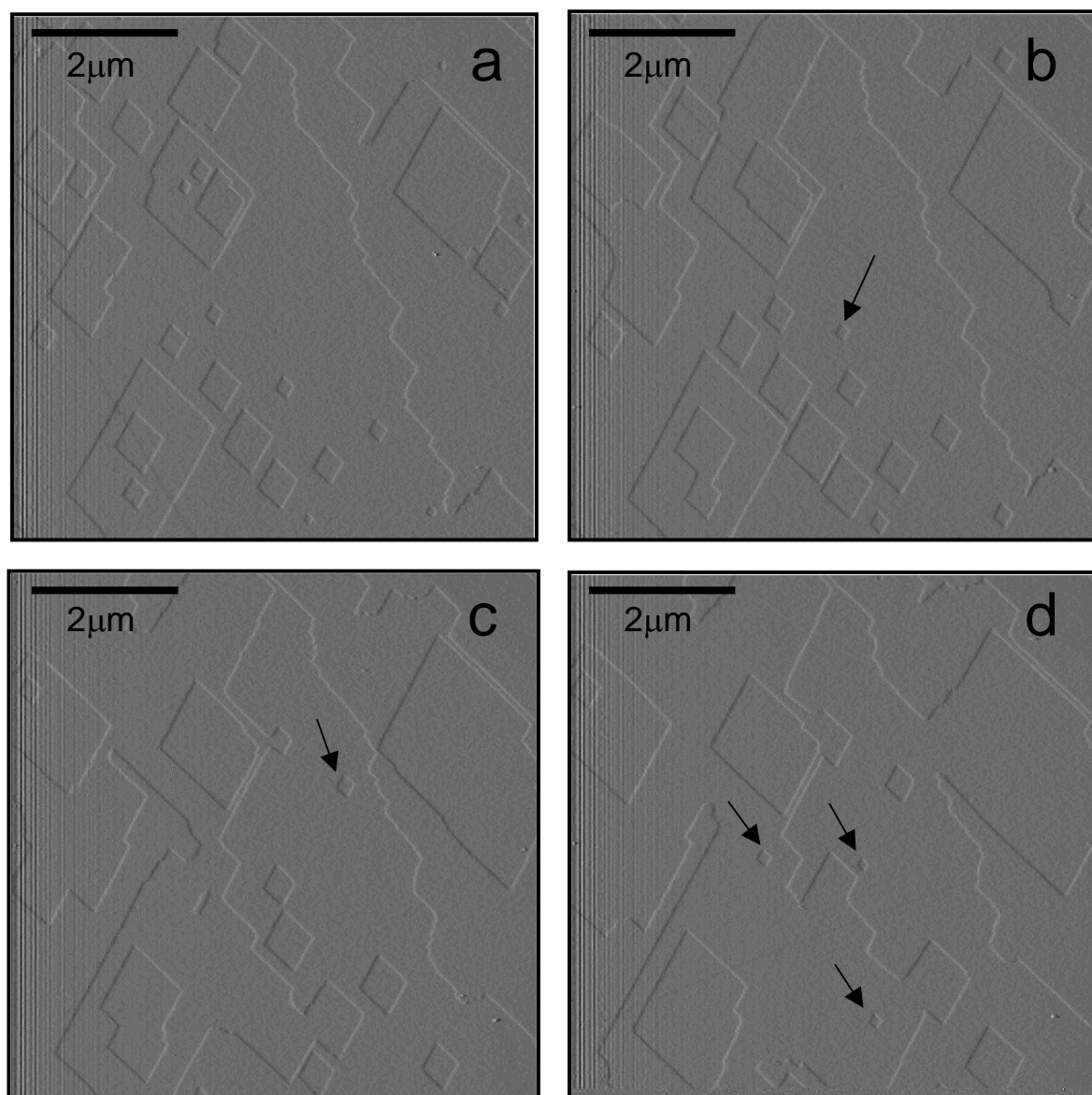


Figura 4.11. Secuencia de la disolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. El tiempo transcurrido entre la primera imagen (a) y la última (d) fue de 102 segundos. Como se puede observar, la disolución es apreciable a esta escala. La disolución se produce a favor de los escalones originados tras la exfoliación de la muestra y por la expansión lateral de los pozos de disolución. Las flechas señalan la aparición de nuevos pozos de disolución, lo que indica que se trata de un fenómeno frecuente. La alta velocidad de disolución ($5,2 \text{ nms}^{-1}$) provoca la coalescencia de los pozos de disolución y la desaparición de los mismos. La velocidad de disolución varía dependiendo del sentido de avance de los escalones.

Durante el proceso de disolución estos tienden a extenderse lateralmente a favor de las direcciones $[48\bar{1}]$ y $[\bar{4}41]$. La alta velocidad de disolución provoca que estos pozos desaparezcan rápidamente al coalescer unos con otros. La velocidad media de disolución de los escalones que limitan los pozos de disolución es de alrededor de $5,2 \text{ nm s}^{-1}$. Sin embargo la disolución no es isótropa pues se observó que los escalones con direcciones idénticas pero con sentido de avance contrario se desplazan a distinta velocidad, lo que define direcciones de disolución “lentas” (indicadas con el signo -) y direcciones de disolución “rápidas” (indicadas con el signo +) (figura 4.12).

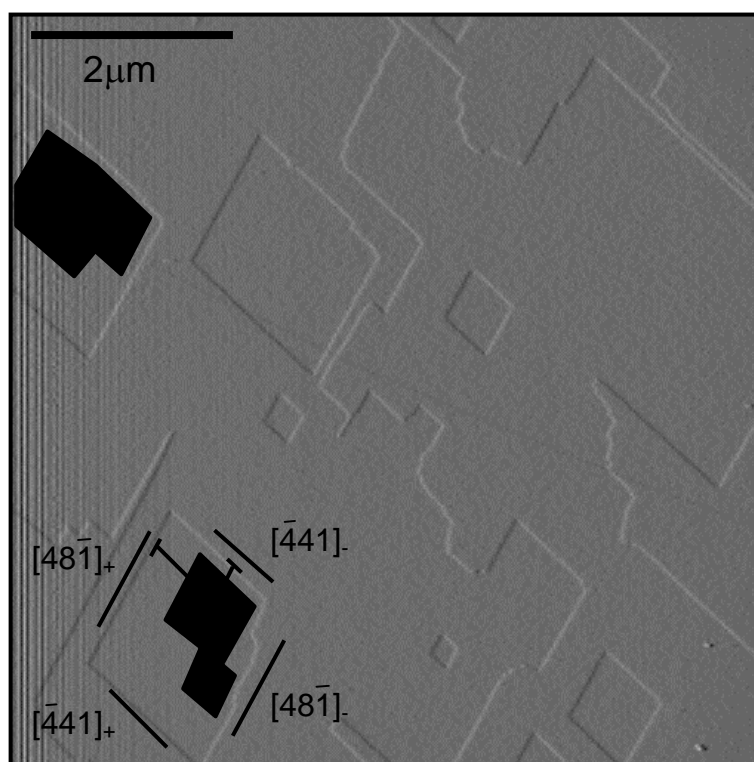


Figura 4.12. En la imagen de AFM aparecen superpuestos los contornos de los dos pozos de disolución de una imagen obtenida 110 segundos antes. La figura muestra la anisotropía de la disolución de la calcita. La longitud de los segmentos que unen los bordes de los escalones es proporcional a la velocidad de disolución.

Además de los pozos poco profundos que se desarrollan lateralmente, también se observan pozos con rápido desarrollo en la vertical y evolución lateral más lenta. La figura 4.13 muestra uno de estos pozos profundos. Es importante destacar que aunque la superficie inicial puede mostrar una amplia diversidad en la orientación y densidad de los escalones, la disolución de la cara $\{10\bar{1}4\}$ está controlada cinéticamente por la disolución de los pozos profundos.

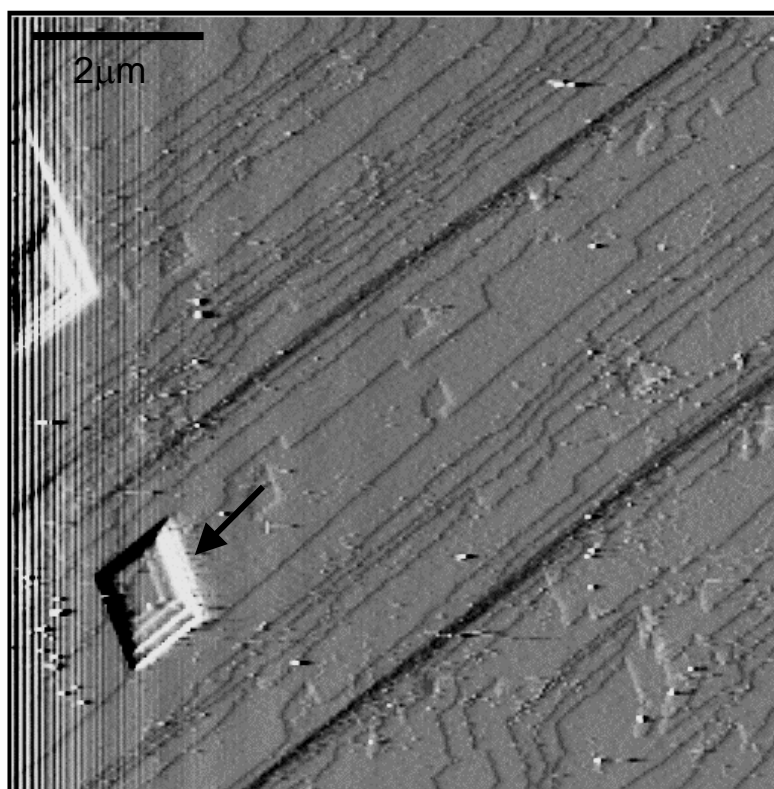


Figura 4.13. La imagen muestra la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tras unos minutos de exposición en agua. Además del desarrollo de pozos poco profundos dispersos por toda la superficie, localmente pueden aparecer pozos de disolución profundos (margen izquierdo de la fotografía)

La disolución de la cara $\{10\bar{1}4\}$ con la formación de dos tipos de pozos de disolución es similar a la observada en otro carbonato, la fosgenita (Pina et al., 2000b). En ambos casos se observa la persistencia de los pozos profundos y la disolución por dismantelamiento de escalones monomoleculares.

4.2.2.2.- Crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita

El objetivo de este apartado es ilustrar el control de la estructura y la cinética sobre el proceso de crecimiento cristalino.

Los experimentos de crecimiento cristalino se realizaron siguiendo un protocolo similar al descrito en el apartado 4.2.2.1. Con el propósito de eliminar posibles impurezas presentes en la superficie tras la exfoliación, antes de inyectar la solución sobresaturada, se hizo circular agua destilada por la celda de fluidos. La solución sobresaturada se preparó por mezcla de soluciones acuosas de Na_2CO_3 y CaCl_2 , con concentraciones 0,21 mmol/L y 0,3 mmol/L respectivamente. La sobresaturación de la solución con respecto a la calcita se ajustó a 5 en todos los casos. La expresión utilizada para calcular la sobresaturación fue:

$$\beta_{\text{calcita}} = \frac{a(\text{Ca}^{2+}) a(\text{CO}_3^{2-})}{K_{\text{calcita}}} \quad (4.1)$$

Para la estimación de los coeficientes de actividad de los iones Ca^{2+} y CO_3^{2-} , se utilizó la fórmula extendida de Debye-Hückel (Stumm y Morgan, 1981). El programa de especiación considera los siguientes iones libres y complejos solubles: Ca^{2+} , CO_3^{2-} , Cl^- , OH^- , NaOH^0 , Na_2CO_3^0 , HCO_3^- , Na^+ , NaCl^0 , CaOH^+ , NaHCO_3^0 , H_2CO_3^0 , H^+ , NaCO_3^- y CaCO_3^0 . El valor obtenido de la fuerza iónica ($1,290 \times 10^{-3}$) se encuentra dentro del rango de validez para la aplicación de la fórmula de Debye-Hückel. Los parámetros del tamaño iónico, (necesarios para aplicar la fórmula extendida de Debye-Hückel) se tomaron de Truesdel y Jones (1974). La tabla 4.III muestra las concentraciones de las distintas especies consideradas.

TABLA 4.III. Concentraciones de las especies en la solución

iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,555 X 10 ⁻¹¹	HCO ₃ ⁻	1,500 X 10 ⁻⁴
OH ⁻	1,662 X 10 ⁻⁴	Na ⁺	5,987 X 10 ⁻⁴
Ca ²⁺	1,580 X 10 ⁻⁴	NaCl ⁰	5,798 X 10 ⁻⁹
CO ₃ ⁼	1,252 X 10 ⁻⁴	NaHCO ₃ ⁰	4,646 X 10 ⁻⁸
Cl ⁻	4,200 X 10 ⁻⁴	H ₂ CO ₃ ⁰	2,039 X 10 ⁻⁸
NaOH ⁰	5,790 X 10 ⁻⁸	NaCO ₃ ⁻	1,189 X 10 ⁻⁶
Na ₂ CO ₃ ⁰	1,659 X 10 ⁻¹⁰	CaCO ₃ ⁰	2,383 X 10 ⁻⁵
CaOH ⁺	5,237 X 10 ⁻⁷	CaHCO ₃ ⁺	2,362 X 10 ⁻⁷

La figura 4.14 muestra una secuencia de crecimiento de calcita sobre la superficie {10 $\bar{1}$ 4} tras inyectar una solución sobresaturada en calcita. La secuencia muestra como el crecimiento se produce a favor de los escalones previamente formados por avance lateral de capas de crecimiento. En ninguna imagen se ha observado la nucleación de nuevas capas de crecimiento. La altura de los escalones no varía y es idéntica a la de los escalones preexistentes (3Å). Análogamente a lo observado en los experimentos de disolución, el crecimiento no es isótropo: los escalones con direcciones idénticas pero con sentido de avance contrario, crecen a distinta velocidad, lo que define direcciones de crecimiento “lentas” (indicadas con el signo -) y direcciones de crecimiento “rápidas” (indicadas con el signo +). Además, las direcciones con altas velocidades de crecimiento coinciden con aquellas que se disuelven más rápidamente.

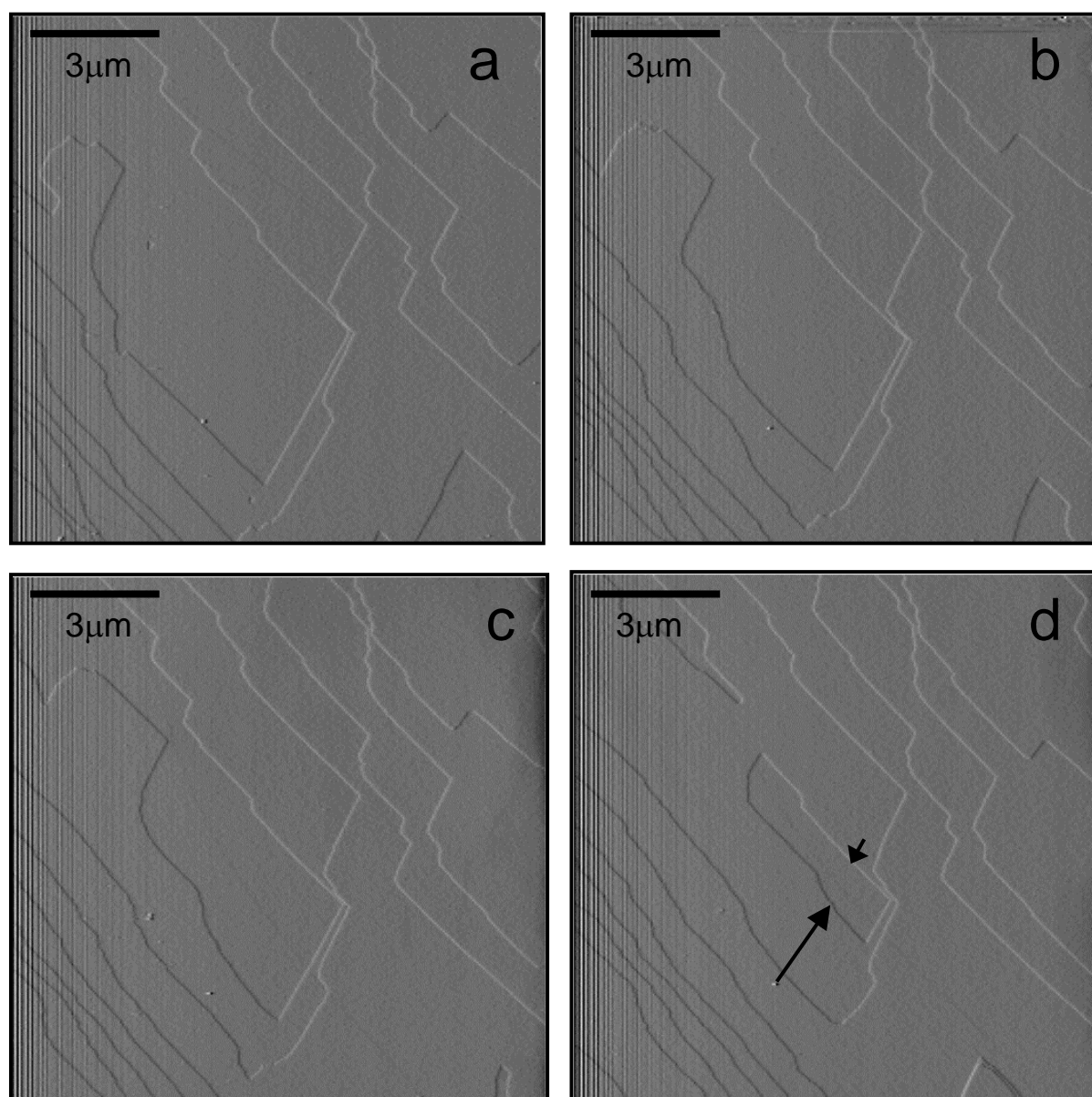


Figura 4.14. Secuencia de crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ tras inyectar una solución sobresaturada con respecto a calcita ($\beta = 5$). El crecimiento se produce por expansión lateral de los escalones. La base de las flechas, indica la posición del escalón de crecimiento en la figura (a), por lo que la longitud de las flechas es proporcional a la velocidad de avance. El tiempo transcurrido entre las fotos a y d fue de 280 segundos.

4.2.3.- Sistema (Ba,Ca)CO₃-H₂O

4.2.3.1.- Cálculo de especiación y de sobresaturación

Los experimentos de crecimiento realizados sobre la superficie {10 $\bar{1}$ 4} de la calcita se prepararon a partir de mezclas soluciones acuosas de Na₂CO₃, Ba(NO₃)₂ y CaCl₂. La tabla 4.IV muestra las concentraciones de los reactivos utilizados en las series de experimentos de crecimiento. El pH de la solución se midió por medio de un pH-metro TESTO 230 y se calibró con tampones de 7,00 y 10,00 (Shott Geräte). En todos los experimentos se obtuvo un pH constante (10,20 ± 0,05).

Tal como se discutió ampliamente en el apartado referente a la termodinámica del sistema (Ba,Ca)CO₃-H₂O, el Ba puede incorporarse tanto en una estructura romboédrica (tipo calcita) como en una estructura ortorrómbica (tipo aragonito). El estado de sobresaturación se evaluó teniendo en cuenta este hecho. Las expresiones utilizadas para calcular la sobresaturación (derivadas de la ecuación 2.28) fueron:

$$\beta = \frac{[Ba^+]^x [Ca^+]^{(1-x)} [CO_3^{2-}]}{(K_{calcita} a_{calcita})^{(1-x)} (K_{BaCO_3, trig.} a_{BaCO_3, trig.})^x} \quad (4.2)$$

$$\beta = \frac{[Ba^+]^x [Ca^+]^{(1-x)} [CO_3^{2-}]}{(K_{aragonito} a_{aragonito})^{(1-x)} (K_{witherita} a_{witherita})^x} \quad (4.3)$$

En todos los experimentos se mantuvo una sobresaturación constante con respecto a la calcita ($\beta=5$), mientras que la sobresaturación con respecto al otro extremo de la solución sólida, ya sea éste la witherita o bien el carbonato de calcio con estructura romboédrica, se varió de un experimento a otro. Para ello se modificó la concentración de Ba(NO₃)₂ manteniendo constante la del Na₂CO₃ (que

es en definitiva el reactivo que va a condicionar el valor del pH) y reajustando el valor del Cl_2Ca (ver tabla 4.IV).

Tabla 4.IV. Concentración de las soluciones empleadas en los experimentos

Solución nº	[CaCl_2] (mmol/L)	[$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$] (mmol/L)	[Na_2CO_3] (mmol/L)	Fuerza iónica
1	0,24	0,4	0,3	$2,53 \times 10^{-3}$
2	0,32	1,6	0,3	$6,26 \times 10^{-3}$
3	0,46	4,0	0,3	$1,37 \times 10^{-2}$

Las concentraciones de las especies consideradas en la modelización termodinámica aparecen reflejadas en las tablas 4.V, 4.VI y 4.VII.

Los bajos valores de actividad iónica obtenidos en los experimentos ($I < 0,0139$) (última columna de la tabla 4.IV) indican que están dentro del rango de aplicabilidad de la fórmula extendida de Debye-Hückel (ver apéndice 1).

Tabla 4.V. Concentraciones de las especies en la solución 1

Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H^+	$6,643 \times 10^{-11}$	CaCO_3^0	$2,361 \times 10^{-5}$
OH^-	$1,688 \times 10^{-4}$	CaHCO_3^+	$2,374 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	$2,156 \times 10^{-4}$	BaOH^+	$2,030 \times 10^{-7}$
Ba^{2+}	$3,816 \times 10^{-4}$	BaCO_3^0	$1,751 \times 10^{-5}$
$\text{CO}_3^{=}$	$1,200 \times 10^{-4}$	BaHCO_3^+	$3,982 \times 10^{-7}$
NO_3^-	$1,280 \times 10^{-3}$	NaCl^0	$1,713 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,988 \times 10^{-4}$	NaOH^0	$5,704 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$1,372 \times 10^{-4}$	NaCO_3^-	$1,075 \times 10^{-6}$
H_2CO_3^0	$1,843 \times 10^{-8}$	Na_2CO_3^0	$1,455 \times 10^{-10}$
CaOH^+	$5,825 \times 10^{-7}$	NaHCO_3^0	$4,138 \times 10^{-8}$

Tabla 4.VI. Concentraciones de las especies en la solución 2

Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H^+	$6,804 \times 10^{-11}$	$CaCO_3^0$	$2,358 \times 10^{-5}$
OH^-	$1,738 \times 10^{-4}$	$CaHCO_3^+$	$2,435 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	$2,954 \times 10^{-4}$	$BaOH^+$	$7,420 \times 10^{-7}$
Ba^{2+}	$1,545 \times 10^{-3}$	$BaCO_3^0$	$5,037 \times 10^{-5}$
$CO_3^{=}$	$1,089 \times 10^{-4}$	$BaHCO_3^+$	$1,185 \times 10^{-6}$
NO_3^-	$3,837 \times 10^{-3}$	$NaCl^0$	$4,849 \times 10^{-8}$
Na^+	$5,900 \times 10^{-4}$	$NaOH^0$	$5,543 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$1,148 \times 10^{-4}$	$NaCO_3^-$	$8,740 \times 10^{-6}$
$H_2CO_3^0$	$1,501 \times 10^{-8}$	$Na_2CO_3^0$	$1,119 \times 10^{-10}$
$CaOH^+$	$7,346 \times 10^{-7}$	$NaHCO_3^0$	$3,274 \times 10^{-8}$

Tabla 4.VII. Concentraciones de las especies en la solución 3

Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H^+	$6,991 \times 10^{-11}$	$CaCO_3^0$	$2,379 \times 10^{-5}$
OH^-	$1,802 \times 10^{-4}$	$CaHCO_3^+$	$2,536 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	$4,350 \times 10^{-4}$	$BaOH^+$	$1,636 \times 10^{-6}$
Ba^{2+}	$3,898 \times 10^{-3}$	$BaCO_3^0$	$8,316 \times 10^{-5}$
$CO_3^{=}$	$9,720 \times 10^{-5}$	$BaHCO_3^+$	$2,046 \times 10^{-6}$
NO_3^-	$8,905 \times 10^{-3}$	$NaCl^0$	$1,048 \times 10^{-7}$
Na^+	$5,991 \times 10^{-4}$	$NaOH^0$	$5,352 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$9,283 \times 10^{-5}$	$NaCO_3^-$	$6,827 \times 10^{-7}$
$H_2CO_3^0$	$1,175 \times 10^{-8}$	$Na_2CO_3^0$	$8,167 \times 10^{-11}$
$CaOH^+$	$9,786 \times 10^{-7}$	$NaHCO_3^0$	$2,475 \times 10^{-8}$

Tras realizar el cálculo de especiación de las distintas soluciones preparadas para cada experimento se procedió a la inyección de las distintas soluciones, pero antes de empezar con el experimento propiamente dicho, se hizo circular agua destilada sobre la muestra con el fin de limpiar las distintas superficies de posibles impurezas acumuladas durante la manipulación de las mismas, así como para ajustar los parámetros del AFM y definir las distintas direcciones cristalográficas tras la formación de los pozos de disolución. Para evitar el equilibrio solución-muestra se realizaron sucesivas inyecciones de la solución a intervalos regulares de tiempo. En todos los experimentos realizados se observó crecimiento inmediatamente después de inyectar la solución con las concentraciones de Cl_2Ca , $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$ y Na_2CO_3 que aparecen en la tabla 4.IV.

4.2.3.2.- Resultados

Solución 1

Pocos minutos después de comenzar con el experimento, se produjo un cambio en la forma de los bordes de los escalones en crecimiento: los escalones inicialmente rectos pasan a ser dendríticos o lobulados. Este es un rasgo microtopográfico general que se observa en las superficies de la calcita siempre que el bario está presente en la solución. La figura 4.15. recoge una serie de imágenes donde es posible observar este fenómeno. Las imágenes que muestran el desarrollo de escalones con bordes lobulados (figura 4.15b, c, y d) se han tomado con posterioridad a la imagen 4.15a, en la que los bordes de los escalones son rectos. La formación de escalones irregulares se correlaciona con una disminución en la velocidad de avance de los mismos. En los momentos iniciales los escalones avanzan rápidamente pero su velocidad decrece progresivamente hasta alcanzar una velocidad constante. La distancia media medida entre dos lóbulos es de 80 nm.

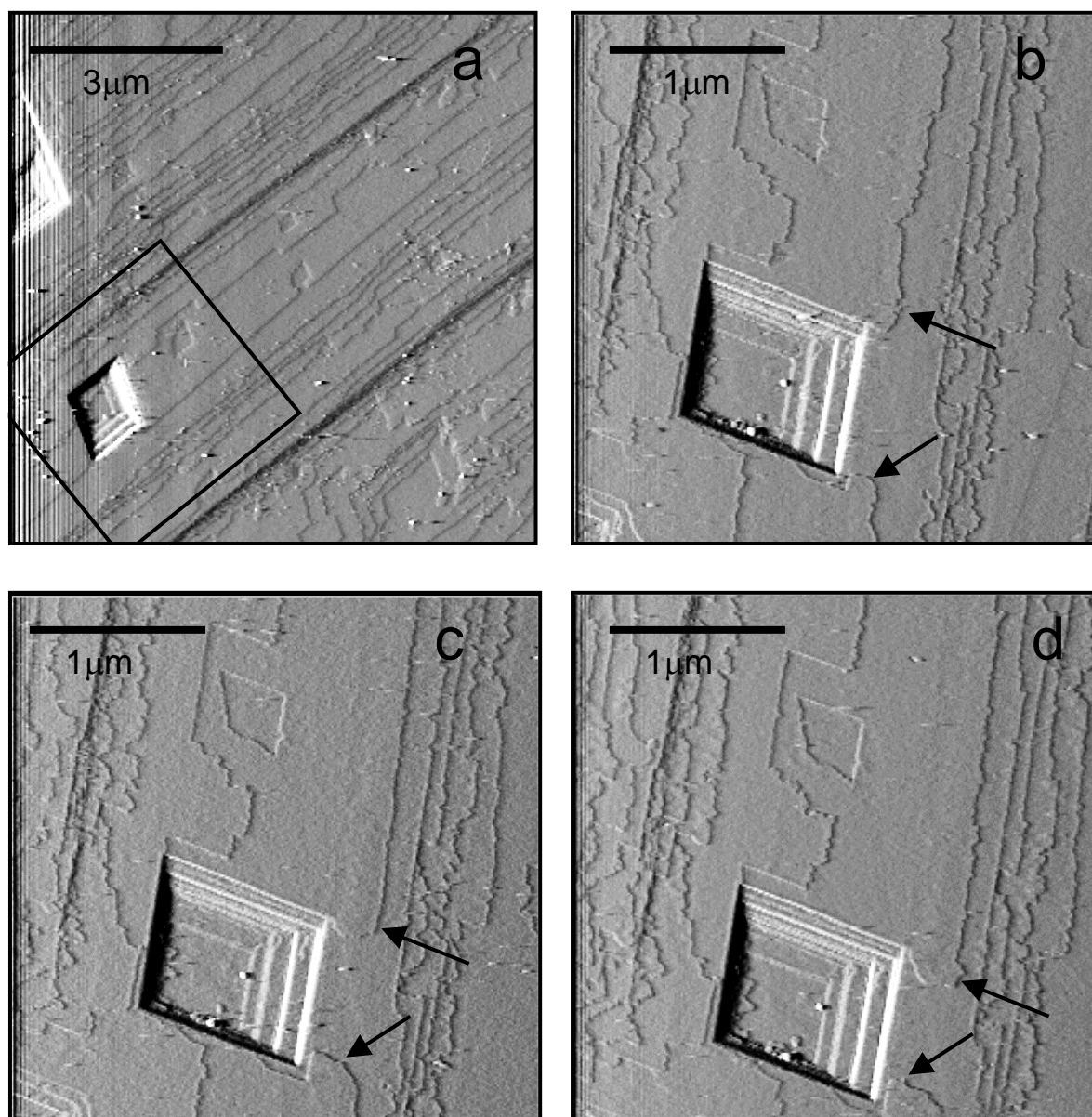


Figura 4.15. Las imágenes de AFM muestran el avance de los escalones de crecimiento sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. Los bordes de los escalones, inicialmente rectos (a) modifican su morfología hasta transformarse en bordes dendríticos o lobulados (b-f). Una vez adoptada esta morfología, los escalones avanzan a menor velocidad. Las figuras b, c y d están giradas con respecto a la figura a (ver recuadro). Las flechas indican el modo de avance de estos escalones. Las figuras e y f muestran en detalle escalones con bordes lobulados.

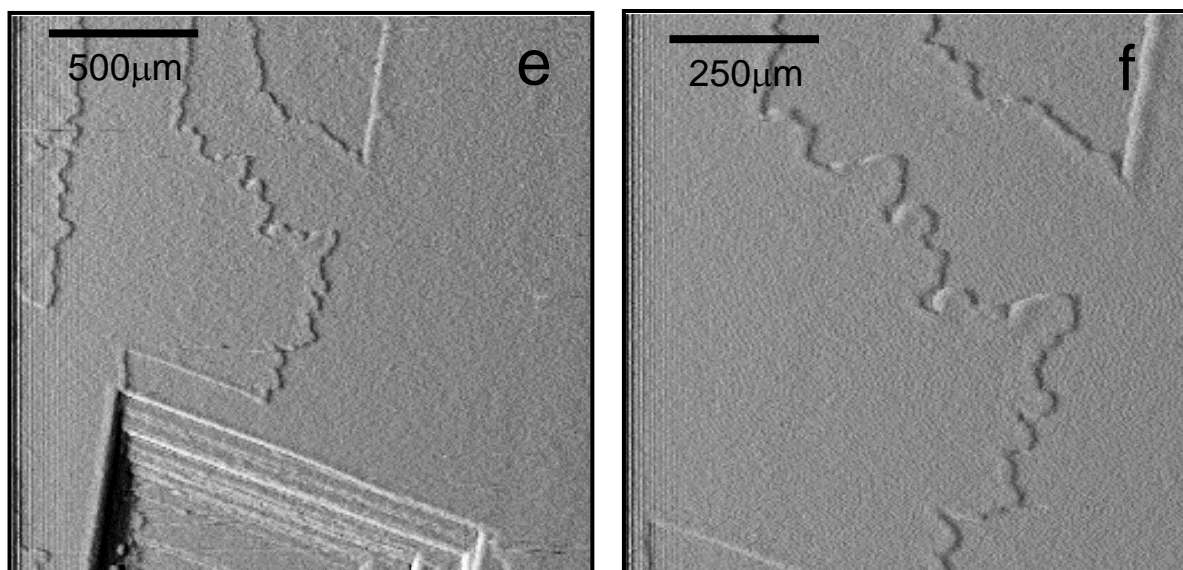


Figura 4.15. Continuación

Solución 2

Las concentraciones de los reactivos empleados en esta serie de experimentos aparecen en la tabla 4.IV. La tabla 4.VI recoge las concentraciones de los diferentes pares de equilibrio. Al igual que en el caso anterior, el crecimiento comenzó instantes después de inyectar la solución. La figura 4.16 muestra una secuencia de crecimiento observada. Al igual que ocurría en el caso anterior, la forma de los bordes de los escalones sufre un cambio en su morfología, y éstos pasan de ser rectos a dendríticos. La distancia media entre dos lóbulos es de 40 nm.

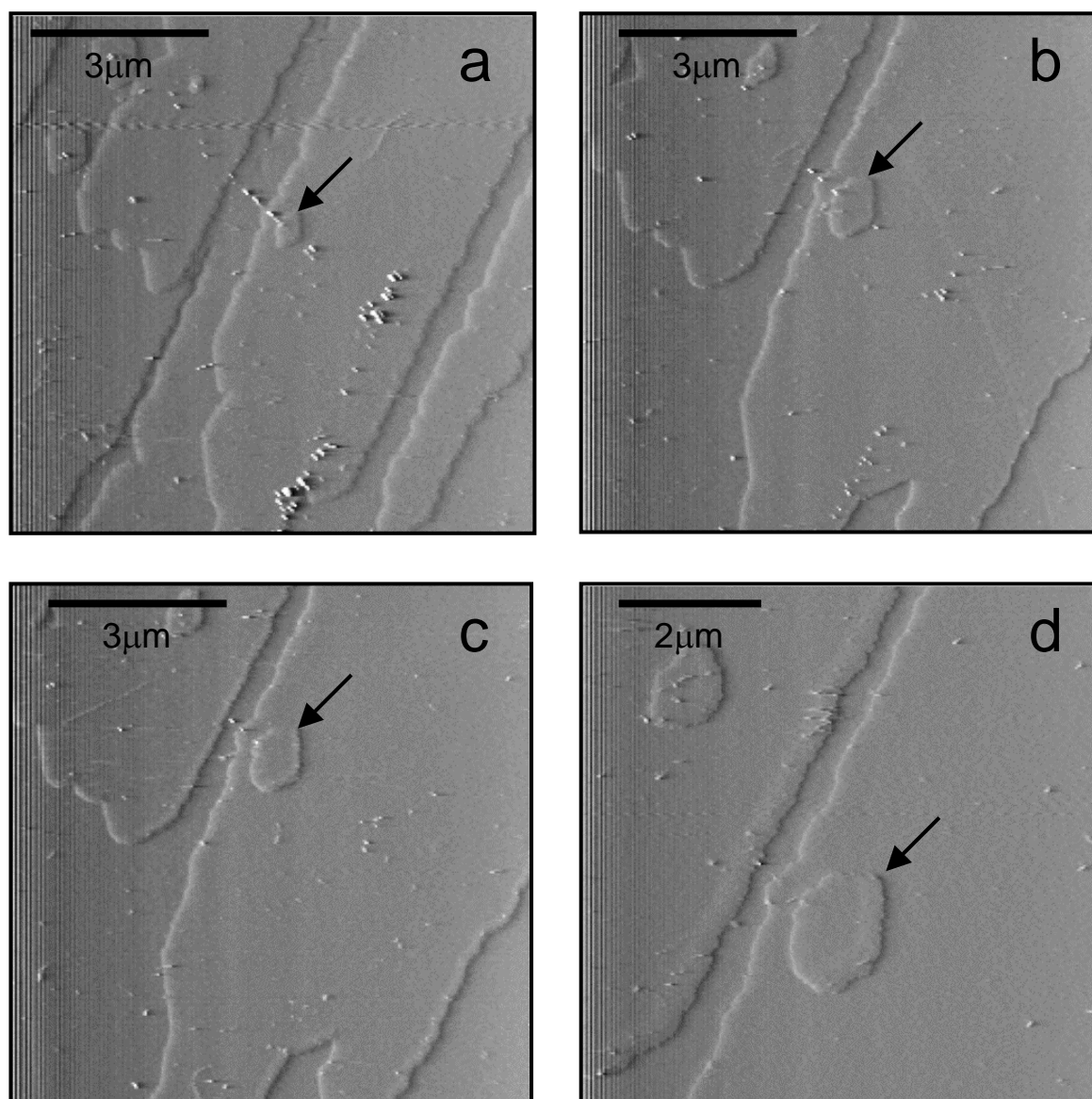


Figura 4.16. La secuencia de imágenes de AFM muestra el crecimiento sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tras inyectar la solución $\text{CaCl}_2=0,32\text{mmol/L}$; $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2=1,6\text{ mmol/L}$ y $0,3\text{ mmol/L}$ (ver tabla 4.IV). En las primeras imágenes (a y b) se aprecia como los escalones de la calcita avanzan lateralmente de manera similar a como lo hace la calcita en ausencia de impurezas. Sin embargo transcurrido unos minutos, se observa como determinados escalones dejan casi totalmente, mientras que los otros escalones, con sentido de avance opuesto a los anteriores, sufren una fuerte reducción de la velocidad, a la vez que engrosamiento (c-h) y el desarrollo de bordes aserrados (g-h).

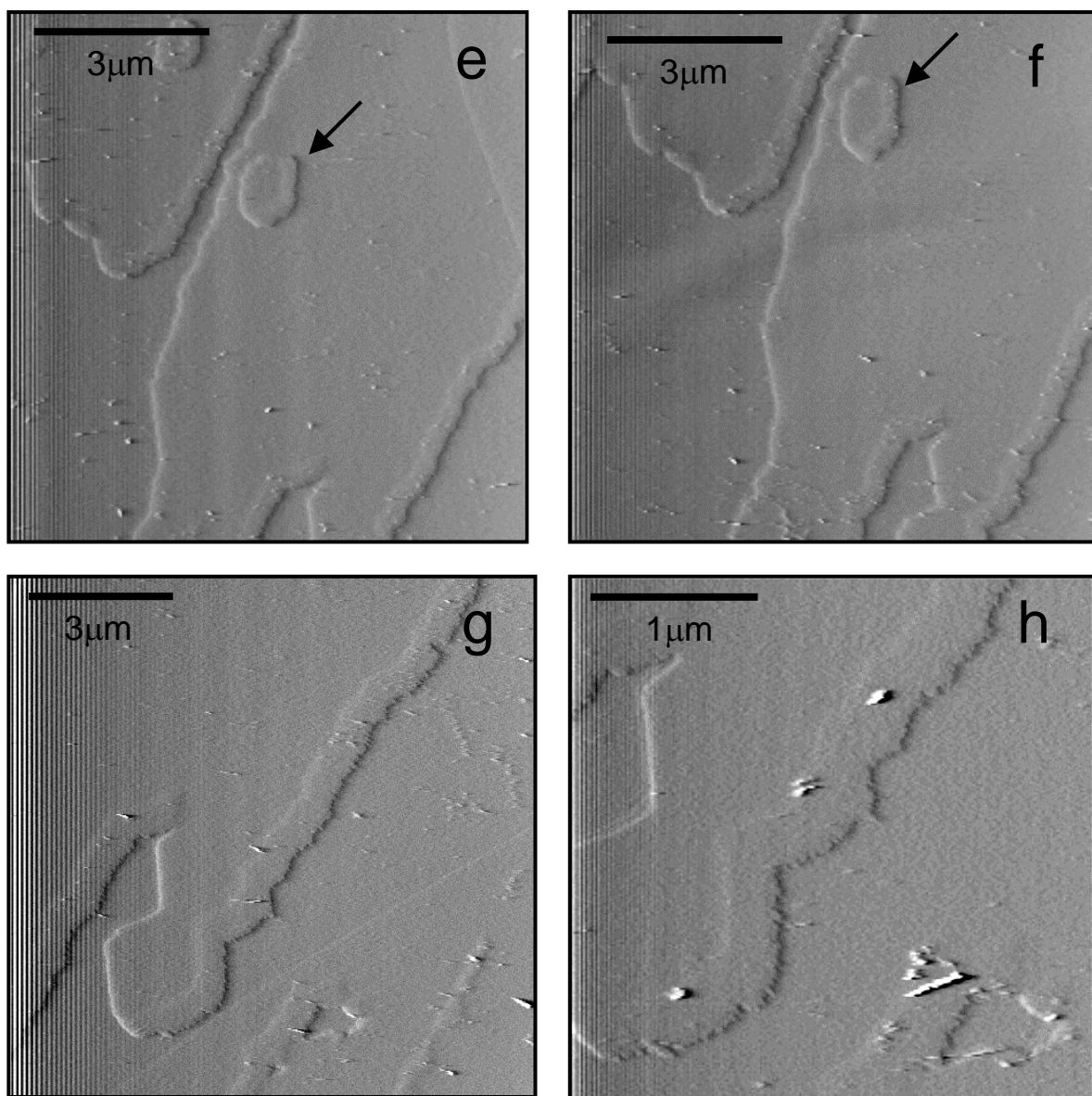


Figura 4.16. Continuación. La fotografía 16h fue tomada 650 segundos después de inyectar la solución. Las flechas negras son marcas de referencia.

La secuencia de crecimiento de la figura 4.16 es un ejemplo representativo del comportamiento de crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita a partir de una solución rica en bario. Antes del desarrollo en determinados escalones de bordes con morfología aserrada (ver figura 4.16h), los escalones sufren dos procesos que afectan a su crecimiento. Por una parte se produce una disminución de la velocidad de crecimiento de los mismos. Esta reducción de velocidad no es isótropa pues depende del sentido de avance de los mismos. Por otra parte, los escalones paralelos a $[\bar{4}41]_+$ sufren además un aumento considerable en su grosor. Este fenómeno se aprecia más claramente en la imagen de altura (ver figura 4.17b) donde las áreas más claras son más altas que los escalones iniciales y corresponden a los nuevos bordes formados durante el crecimiento.

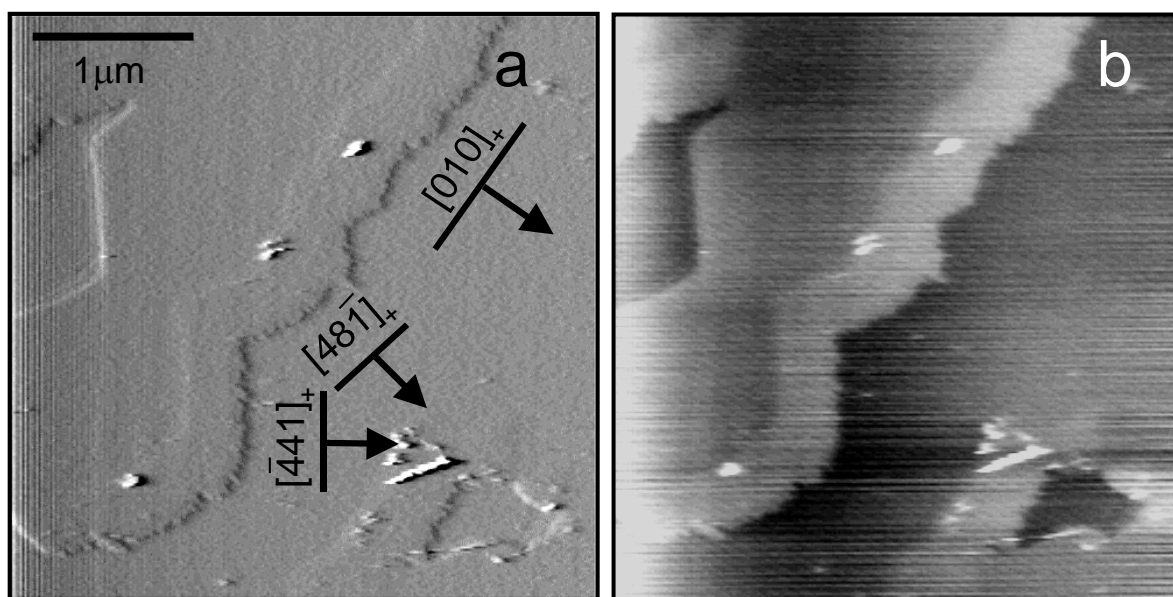


Figura 4.17. En la figura (a) se han indicado las direcciones de avance de los escalones. La distancia entre los lóbulos es de 40 nm. (b) imagen de altura de la misma área que (a). Los bordes de los escalones formados durante el experimento son más claros lo que indica un mayor grosor con respecto a los escalones iniciales.

Las medidas de altura realizadas a lo largo del segmento a-b (figura 4.18) dan un valor aproximado de 3 Å para los escalones iniciales, esto es, el espesor

de una celda elemental de la calcita, y una altura de aproximadamente $4,6 \text{ \AA}$ para los nuevos escalones de crecimiento. La precisión de las medidas de altura es de $\pm 0,2 \text{ \AA}$.

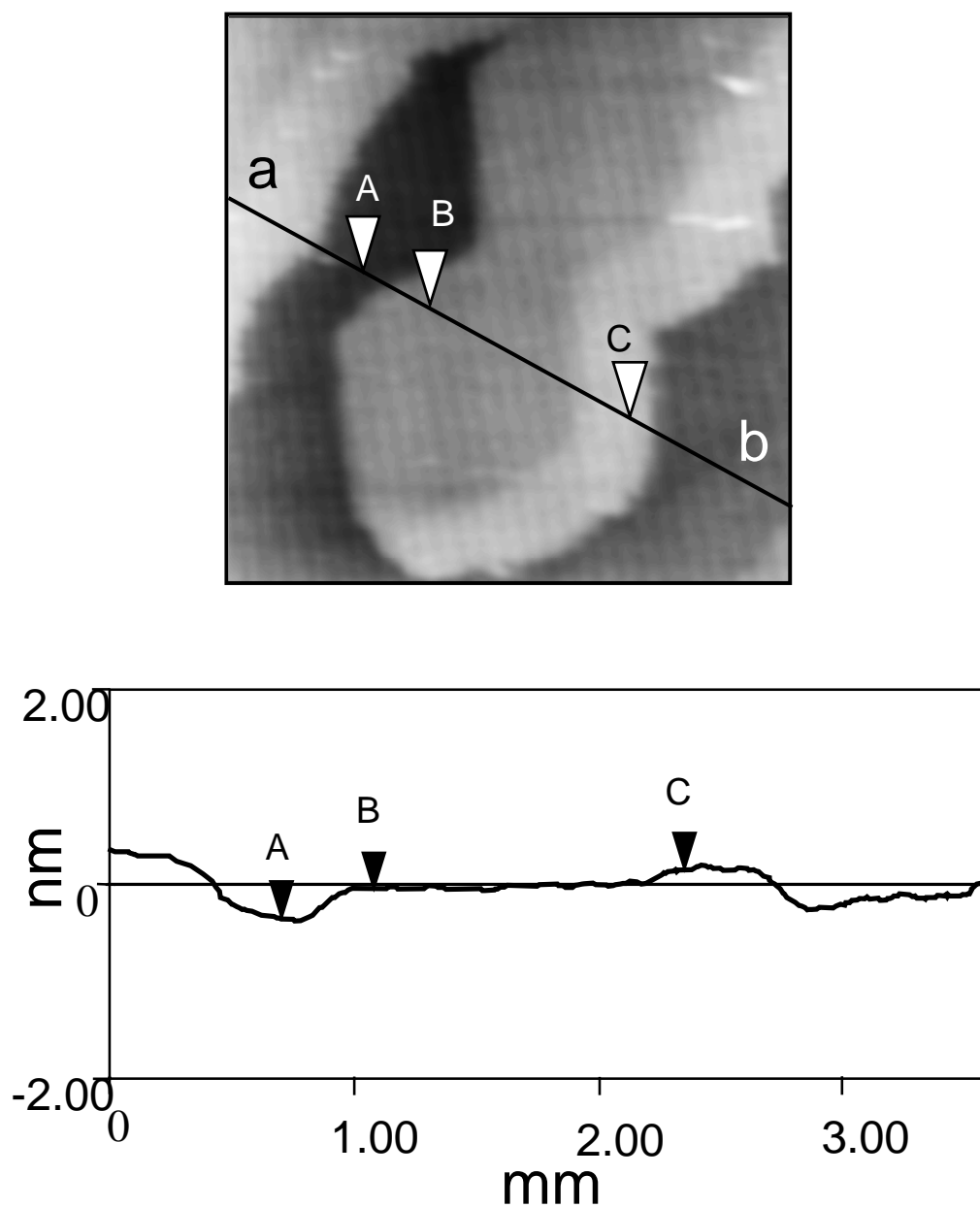


Figura 4.18. (a) Detalle de los escalones mostrados en la Figura 4.18. (b) Perfil de altura a lo largo del segmento a-b. La altura entre los puntos A y B es de $3,02 \text{ \AA}$, el espesor de una capa elemental de crecimiento $\{10\bar{1}4\}$ de calcita. La diferencia de altura entre los puntos A y C es de $4,6 \text{ \AA}$.

Solución 3

Los experimentos de crecimiento realizados a partir de soluciones con una elevada concentración de bario ($[Ba] = 4 \text{ mmol/L}$) (la tabla 4.VII recoge la distribución del bario entre los diferentes pares de equilibrio) muestran un comportamiento de crecimiento de la calcita similar al exhibido en el caso anterior. Es decir, por una parte se aprecia un aumento en el espesor de los escalones que poseen rincones de crecimiento más abiertos con respecto al espesor original, y por otra parte tiene lugar una disminución de la velocidad de avance de los mismos. La figura 4.19 muestra una secuencia de crecimiento sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita obtenida tras inyectar la solución número 4. Sin embargo, además del crecimiento por avance de escalones es posible observar un subsecuente proceso de nucleación bidimensional. Estos núcleos tienen aproximadamente una altura de $4,4 \text{ \AA}$ y se forman preferentemente sobre la superficie de los escalones formados previamente. Solo unos pocos de ellos se forman en la superficie original. La figura 4.20 muestra una secuencia donde se aprecia además del crecimiento por avance lateral de los escalones, la formación de núcleos bidimensionales y su posterior crecimiento. Es posible diferenciar dos tipos diferentes de núcleos: los formados sobre el sustrato original y los que se originan sobre el sustrato formado durante el experimento. Estos últimos no exhiben formas cristalográficas y están elongados paralelamente a la dirección $[48\bar{1}]$. En algunas regiones de la superficie se produce la coalescencia de los núcleos formando agregados (figura 4.21). La densidad de nucleación es elevada ($\sim 45 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$) en comparación con la de los núcleos formados sobre las terrazas ($\sim 5 \text{ núcleos}/\mu\text{m}^2$) que son más grandes y exhiben formas poligonales (figura 4.20 y 4.21).

Después de los procesos de crecimiento descritos se produjo un rápido desmantelamiento de la superficie por disolución tanto de los escalones formados durante el experimento como de la superficie original. Este proceso tiene lugar aun sin cesar el aporte de la solución de crecimiento.

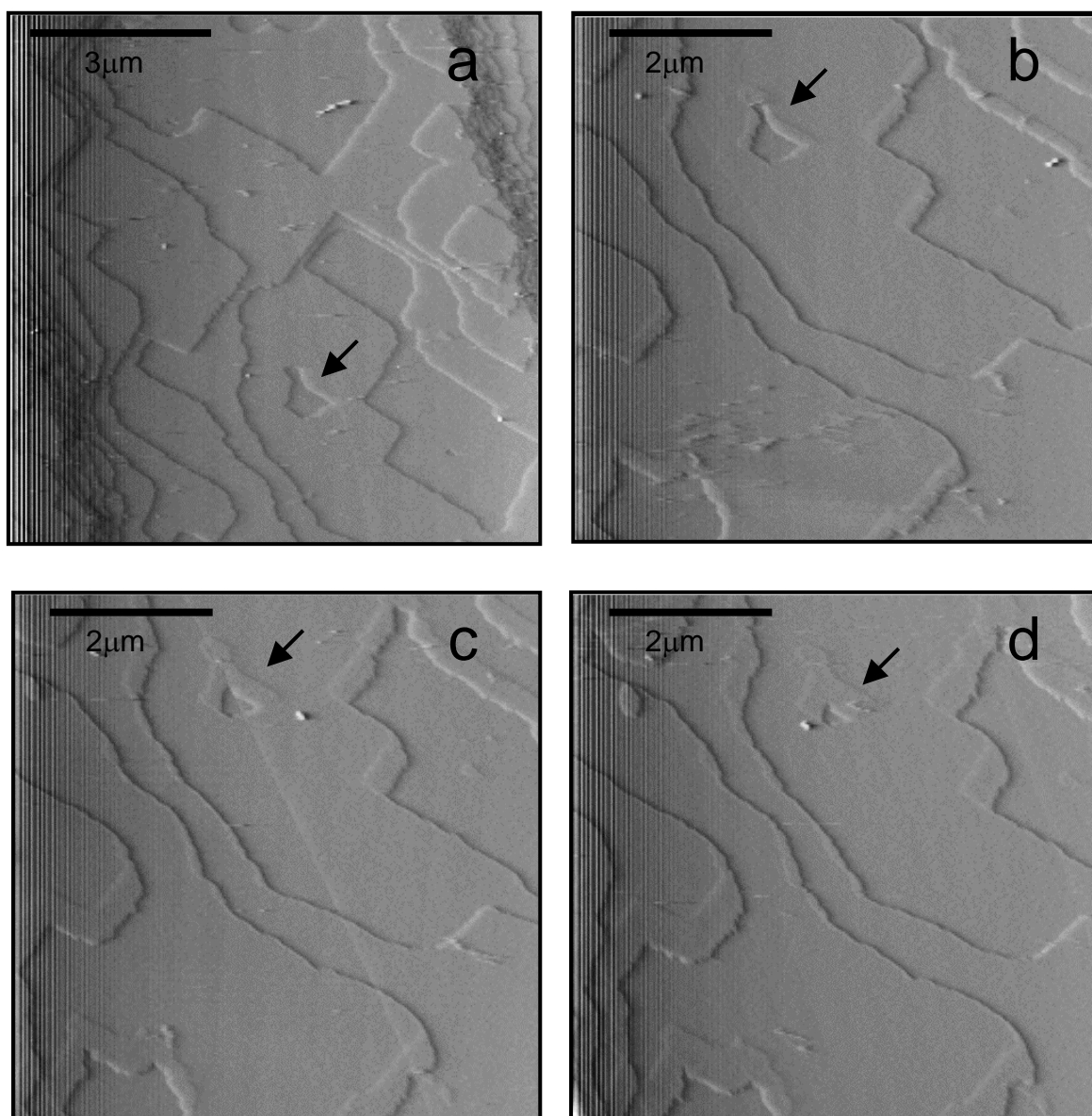


Figura 4.19. La secuencia de imágenes muestra la evolución de la superficie de la calcita en contacto con una solución rica en bario (4 mmol/L). Al poco tiempo de inyectar la solución se observa un engrosamiento de los escalones de crecimiento $[48\bar{1}]_+$. Los escalones $[48\bar{1}]_-$ apenas se mueven. El avance se aprecia muy bien en el pozo de disolución indicado por una flecha antes de sufrir engrosamiento (a) y casi relleno debido al avance de estos escalones (d).

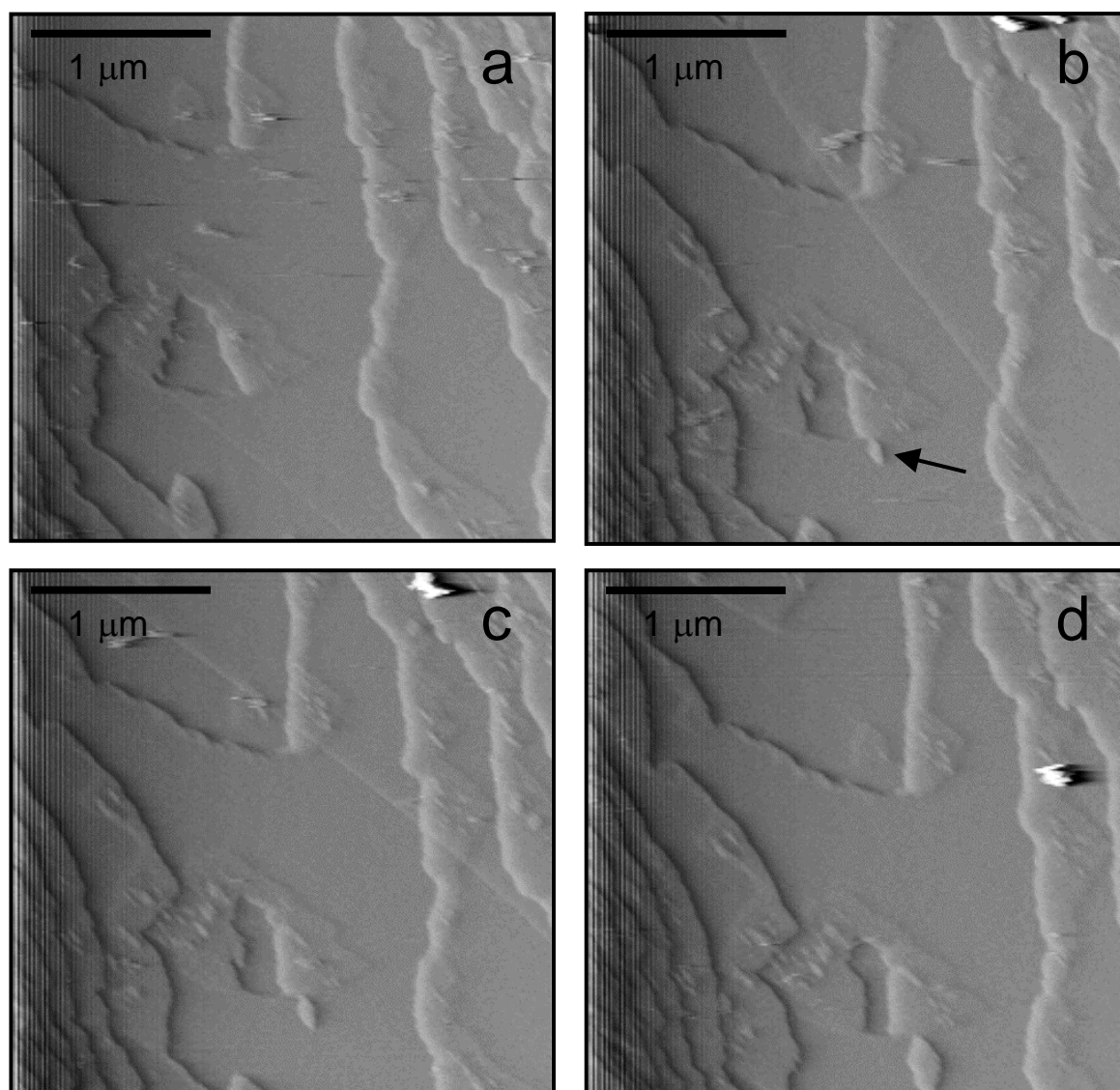


Figura 4.20. Minutos después de inyectar la solución se observa la formación de núcleos bidimensionales tanto sobre los escalones engrosados como sobre la superficie original. Los escalones formados en el primer substrato son alargados y de pequeño tamaño, mientras que los formados sobre las terrazas muestran menor densidad de nucleación, pero mayor tamaño y desarrollan morfologías poligonales. La flecha indica la región donde se forma y crece uno de estos núcleos.

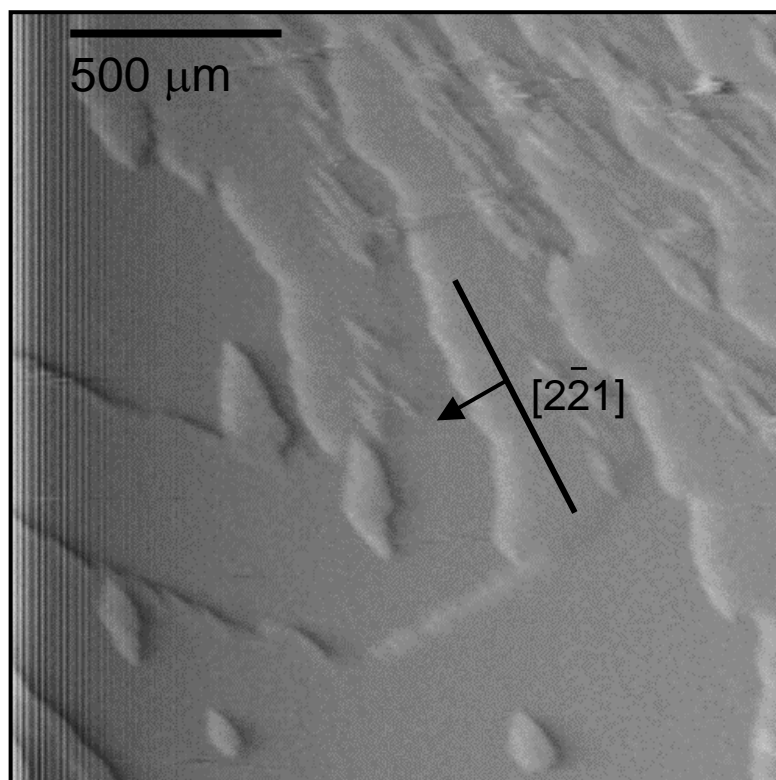


Figura 4.21. Los núcleos formados sobre los escalones tienden a coalescer debido a la alta densidad de nucleación. Por el contrario, los núcleos formados sobre el sustrato original se encuentran mucho más dispersos.

4.2.4.- Sistema (Sr,Ca)CO₃-H₂O

4.2.4.1.- Cálculo de especiación y sobresaturación

Con el fin de poder comparar los resultados obtenidos en este sistema con los del descritos en el apartado de crecimiento de calcita, en los experimentos que a continuación se describen se ha mantenido una sobresaturación constante con respecto a la calcita ($\beta=5$), mientras que la sobresaturación con respecto a las fases SrCO₃ se ha ido incrementando.

Las distintas soluciones empleadas se prepararon por mezcla de soluciones acuosas de Na₂CO₃, Sr(NO₃)₂ y CaCl₂. La tabla 4.VIII resume los experimentos de crecimiento realizados. Bajo el epígrafe “solución nº 1, 2, 3 etc.” se agrupan una serie de experimentos en los que se usaron las mismas concentraciones de reactivos. El pH inicial de todas las soluciones fue de 10,20±0,05.

Tabla 4.VIII

Solución nº	[CaCl ₂] (mmol/L)	[Sr(NO ₃) ₂] (mmol/L)	[Na ₂ CO ₃] (mmol/L)	Fuerza iónica
1	0,225	0,2	0,3	1,89 X 10 ⁻³
2	0,245	0,4	0,3	2,52 X 10 ⁻³
3	0,350	1,6	0,3	6,29 X 10 ⁻³
4	0,538	4,0	0,3	1,39 X 10 ⁻²

Las concentraciones de las especies consideradas en la especiación termodinámica aparecen reflejadas en las tablas 4.IX, 4.X, 4.XI y 4.XII.

Nuevamente, los bajos valores de actividad iónica obtenidos en los experimentos ($I < 0,0139$) (ver última columna de la tabla 4.VIII), indican que están dentro del rango de aplicabilidad de la fórmula extendida de Debye-Hückel.

La sobresaturación se evaluó considerando que el estroncio puede incorporarse tanto en estructuras romboédricas (calcita) como en estructuras de tipo ortorrómbica (aragonito). Las expresiones utilizadas para calcular la sobresaturación (derivadas de la ecuación 2.28) fueron:

$$\beta = \frac{[Sr^{+}]^x [Ca^{+}]^{(1-x)} [CO_3^{2-}]}{(K_{calcita} a_{calcita})^{(1-x)} (K_{SrCO_3, trig.} a_{SrCO_3, trig.})^x} \quad (4.4)$$

$$\beta = \frac{[Sr^{+}]^x [Ca^{+}]^{(1-x)} [CO_3^{2-}]}{(K_{aragonito} a_{aragonito})^{(1-x)} (K_{estroncianita} a_{estroncianita})^x} \quad (4.5)$$

Tabla 4.IX. Concentraciones de las especies en la solución 1

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,603 X 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ ⁰	2,335 X 10 ⁻⁵
OH ⁻	1,676 X 10 ⁻⁴	CaHCO ₃ ⁺	2,333 X 10 ⁻⁷
Ca ²⁺	2,009 X 10 ⁻⁴	SrOH ⁺	4,321 X 10 ⁻⁸
Sr ²⁺	1,860 X 10 ⁻⁴	SrCO ₃ ⁰	2,285 X 10 ⁻⁷
CO ₃ ⁼	1,205 X 10 ⁻⁴	SrHCO ₃ ⁺	1,381 X 10 ⁻⁵
Cl ⁻	8,500 X 10 ⁻⁴	NaCl ⁰	1,155 X 10 ⁻⁸
Na ⁺	5,988 X 10 ⁻⁴	NaOH ⁰	5,744 X 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	1,407 X 10 ⁻⁴	NaCO ₃ ⁻	1,110 X 10 ⁻⁶
H ₂ CO ₃ ⁰	1,903 X 10 ⁻⁸	Na ₂ CO ₃ ⁰	1,524 X 10 ⁻¹⁰
CaOH ⁺	5,541 X 10 ⁻⁷	NaHCO ₃ ⁰	4,303 X 10 ⁻⁸

Tabla 4.X. Concentraciones de las especies en la solución 2

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,643 X 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ ⁰	2,346 X 10 ⁻⁵
OH ⁻	1,688 X 10 ⁻⁴	CaHCO ₃ ⁺	2,357 X 10 ⁻⁷
Ca ²⁺	2,207 X 10 ⁻⁴	SrOH ⁺	8,490 X 10 ⁻⁸
Sr ²⁺	3,740 X 10 ⁻⁴	SrCO ₃ ⁰	4,184 X 10 ⁻⁷
CO ₃ ⁼	1,163 X 10 ⁻⁴	SrHCO ₃ ⁺	2,548 X 10 ⁻⁵
Cl ⁻	1,290 X 10 ⁻³	NaCl ⁰	1,728 X 10 ⁻⁸
Na ⁺	5,988 X 10 ⁻⁴	NaOH ⁰	5,705 X 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	1,330 X 10 ⁻⁴	NaCO ₃ ⁻	1,043 X 10 ⁻⁶
H ₂ CO ₃ ⁰	1,788 X 10 ⁻⁸	Na ₂ CO ₃ ⁰	1,412 X 10 ⁻¹⁰
CaOH ⁺	5,966 X 10 ⁻⁷	NaHCO ₃ ⁰	4,014 X 10 ⁻⁸

Tabla 4.XI. Concentraciones de las especies en la solución 3

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,805 X 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ ⁰	2,352 X 10 ⁻⁵
OH ⁻	1,738 X 10 ⁻⁴	CaHCO ₃ ⁺	2,430 X 10 ⁻⁷
Ca ²⁺	3,254 X 10 ⁻⁴	SrOH ⁺	7,127 X 10 ⁻⁷
Sr ²⁺	1,527 X 10 ⁻³	SrCO ₃ ⁰	1,133 X 10 ⁻⁶
CO ₃ ⁼	9,882 X 10 ⁻⁵	SrHCO ₃ ⁺	7,141 X 10 ⁻⁵
Cl ⁻	3,900 X 10 ⁻⁴	NaCl ⁰	4,928 X 10 ⁻⁸
Na ⁺	5,990 X 10 ⁻⁴	NaOH ⁰	5,543 X 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	1,040 X 10 ⁻⁴	NaCO ₃ ⁻	7,923 X 10 ⁻⁷
H ₂ CO ₃ ⁰	1,360 X 10 ⁻⁸	Na ₂ CO ₃ ⁰	1,014 X 10 ⁻¹⁰
CaOH ⁺	8,087 X 10 ⁻⁷	NaHCO ₃ ⁰	2,967 X 10 ⁻⁸

Tabla 4.XII. Concentraciones de las especies en la solución 4

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,694 X 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ ⁰	2,345 X 10 ⁻⁵
OH ⁻	1,804 X 10 ⁻⁴	CaHCO ₃ ⁺	2,501 X 10 ⁻⁷
Ca ²⁺	5,131 X 10 ⁻⁴	SrOH ⁺	6,936 X 10 ⁻⁷
Sr ²⁺	3,883 X 10 ⁻³	SrCO ₃ ⁰	1,737 X 10 ⁻⁶
CO ₃ ⁼	8,158 X 10 ⁻⁵	SrHCO ₃ ⁺	1,146 X 10 ⁻⁴
Cl ⁻	9,076 X 10 ⁻³	NaCl ⁰	1,067 X 10 ⁻⁷
Na ⁺	5,992 X 10 ⁻⁴	NaOH ⁰	5,305 X 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	7,779 X 10 ⁻⁵	NaCO ₃ ⁻	5,719 X 10 ⁻⁷
H ₂ CO ₃ ⁰	9,841 X 10 ⁻⁹	Na ₂ CO ₃ ⁰	6,835 X 10 ⁻¹¹
CaOH ⁺	1,152 X 10 ⁻⁶	NaHCO ₃ ⁰	2,072 X 10 ⁻⁸

Una vez preparadas las distintas soluciones se procedió de manera idéntica que en los experimentos del apartado anterior, es decir, como paso previo a la inyección de las distintas soluciones, se hizo circular agua destilada sobre la muestra con el fin de limpiar las distintas superficies de posibles impurezas acumuladas durante la manipulación de las mismas, ajustar los parámetros del AFM y definir las distintas direcciones cristalográficas tras la formación de los pozos de disolución. Seguidamente, se procedió a la inyección de las soluciones, haciéndolas circular de manera continua para evitar el equilibrio solución-muestra.

4.2.4.2.- Resultados

Solución 1

La figura 4.22 muestra una secuencia típica de crecimiento observada tras inyectar la primera solución. El tiempo transcurrido entre la primera imagen y la última fue de unos 700 segundos. La imagen 4.22a fue tomada inmediatamente antes de inyectar la solución número 1. En ella se distinguen pozos de disolución poco profundos y escalones de crecimiento paralelos a la dirección $[\bar{4}41]$. Inmediatamente después de inyectar la solución se observa el crecimiento de la superficie por avance lateral de los escalones, lo que provoca el relleno progresivo de los pozos de disolución. Además, las imágenes 4.22b y 4.22c muestran la aparición y desarrollo de algunos núcleos bidimensionales formados a favor de impurezas no eliminadas tras inyectar el agua destilada. Después de un periodo de crecimiento “normal”, los escalones, inicialmente rectos, adoptan formas cada vez más alabeadas e irregulares (imágenes 4.22h, 4.22i, 4.22j).

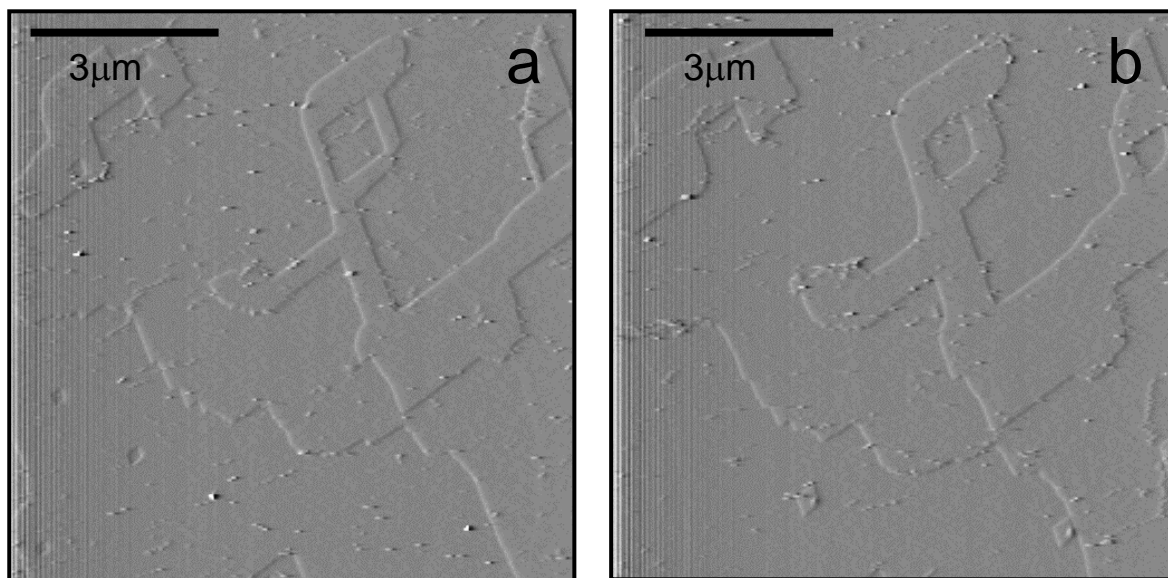


Figura 4.22. La secuencia de imágenes muestra la evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tras inyectar una solución acuosa con composición $\text{CaCl}_2=0,225$ mmol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=0,2$ mmol/L, $\text{Na}_2\text{CO}_3=0,3$ mmol/L, correspondiente a la solución 1 (tabla 4.VIII).

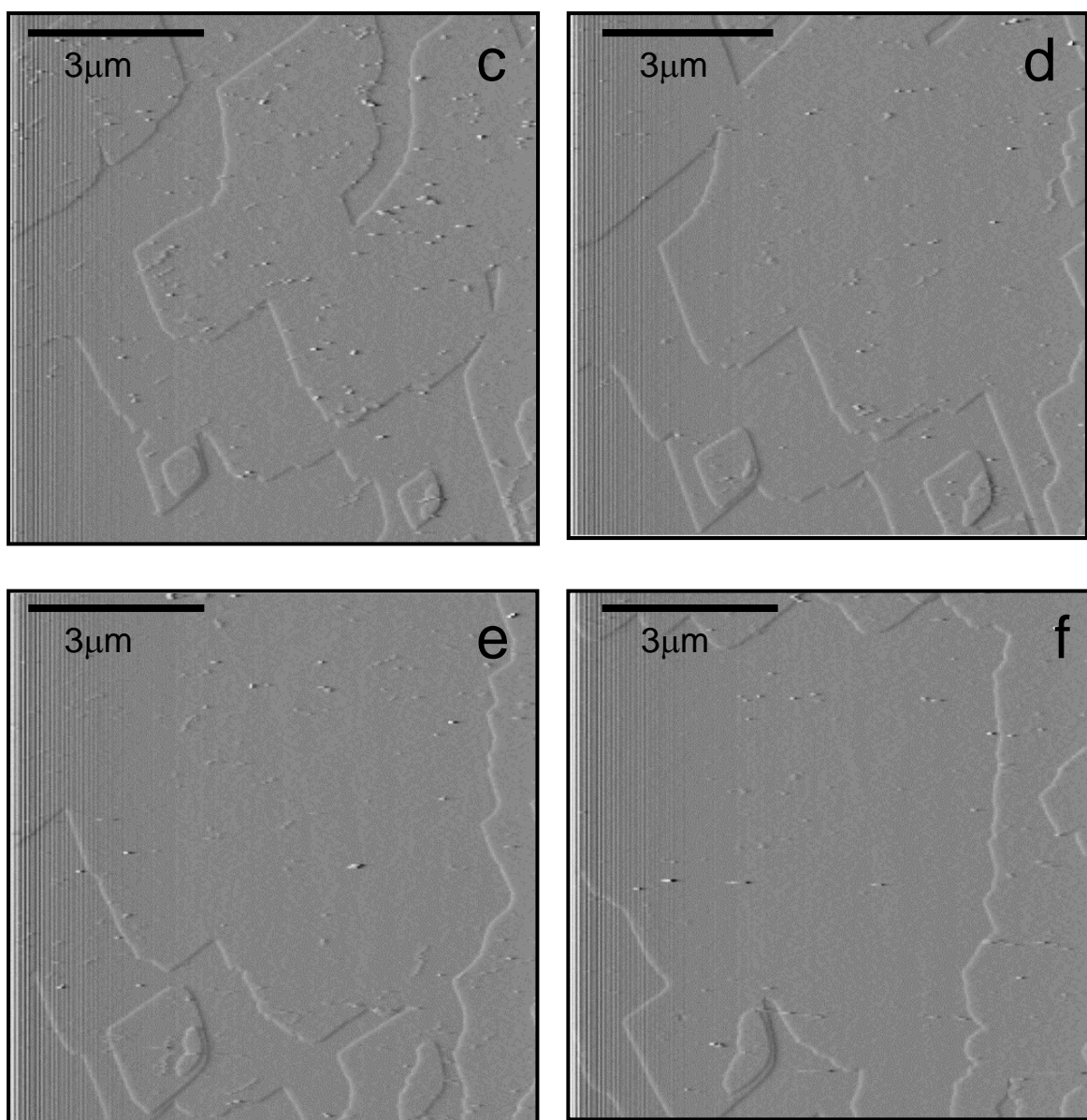


Figura 4.22. Continuación

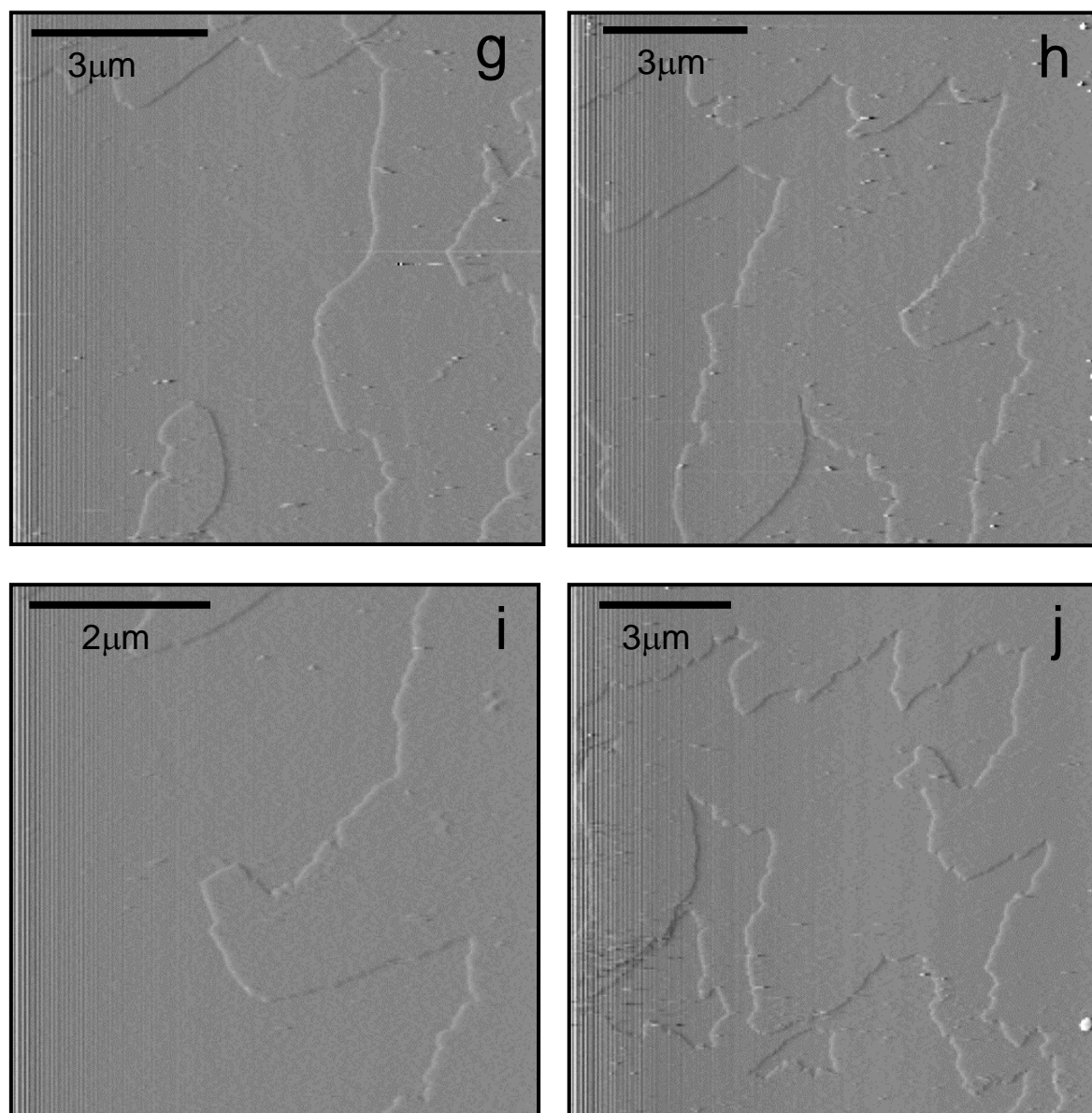


Figura 4.22. Continuación

Tras la última imagen de crecimiento obtenida, se inyectó de nuevo agua destilada con el fin de comparar el patrón de disolución de la superficie creada durante el experimento con la disolución de calcita pura. La figura 4.23 muestra la secuencia de disolución obtenida. En las imágenes 4.23a y 4.23b se observa una disolución rápida de determinadas áreas de la superficie, mientras que en la figura 4.23c se produce un desmantelamiento muy rápido de las capas que se han formado durante el experimento de crecimiento. Tras la disolución de estas capas, la superficie empieza a disolverse según la pauta típica de disolución de la calcita (fotografía 4.23d). En todas estas imágenes se aprecia una pauta de disolución un tanto diferente a la mostrada por la calcita pura en agua destilada. En estos experimentos la disolución se produce por la formación de una gran cantidad de pozos de pequeño tamaño.

Un análisis detallado de las distintas imágenes tomadas, muestran un ligero control estructural de la superficie sobre los procesos de cristalización y disolución. Si se comparan la primera imagen (figura a) con la última obtenida en los experimentos de crecimiento (figura j), se percibe cierta similitud entre la distribución y orientación de los escalones de ambas figuras, similitud que queda puesta de manifiesto tras inyectar agua destilada (figura a). Por otra parte, la topografía resultante de la disolución de cada una de las capas, tiende a reproducir una y otra vez la topografía inicial. Con el fin de apreciar mejor este fenómeno, las figuras 4.22a, 4.22j, 4.23a y 4.23c aparecen agrupadas en una sola (figura 4.24).

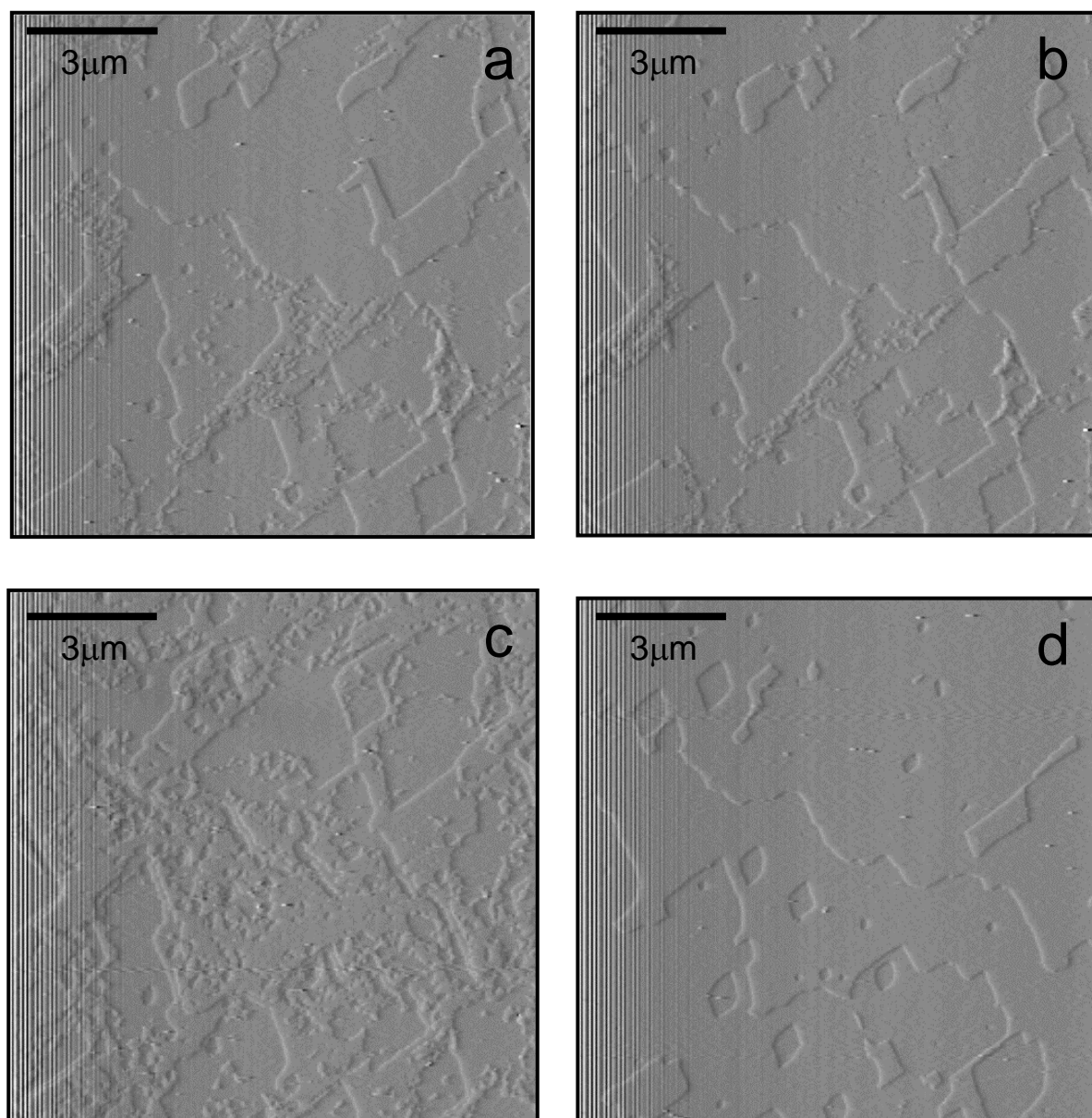


Figura 4.23. Comportamiento de la superficie de calcita crecida después de inyectar una solución con la composición del experimento 1 ($\text{CaCl}_2=0,225$ mmol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=0,2$ mmol/L y $\text{Na}_2\text{CO}_3=0,3$ mmol/L), tras inyectar a la misma agua destilada.

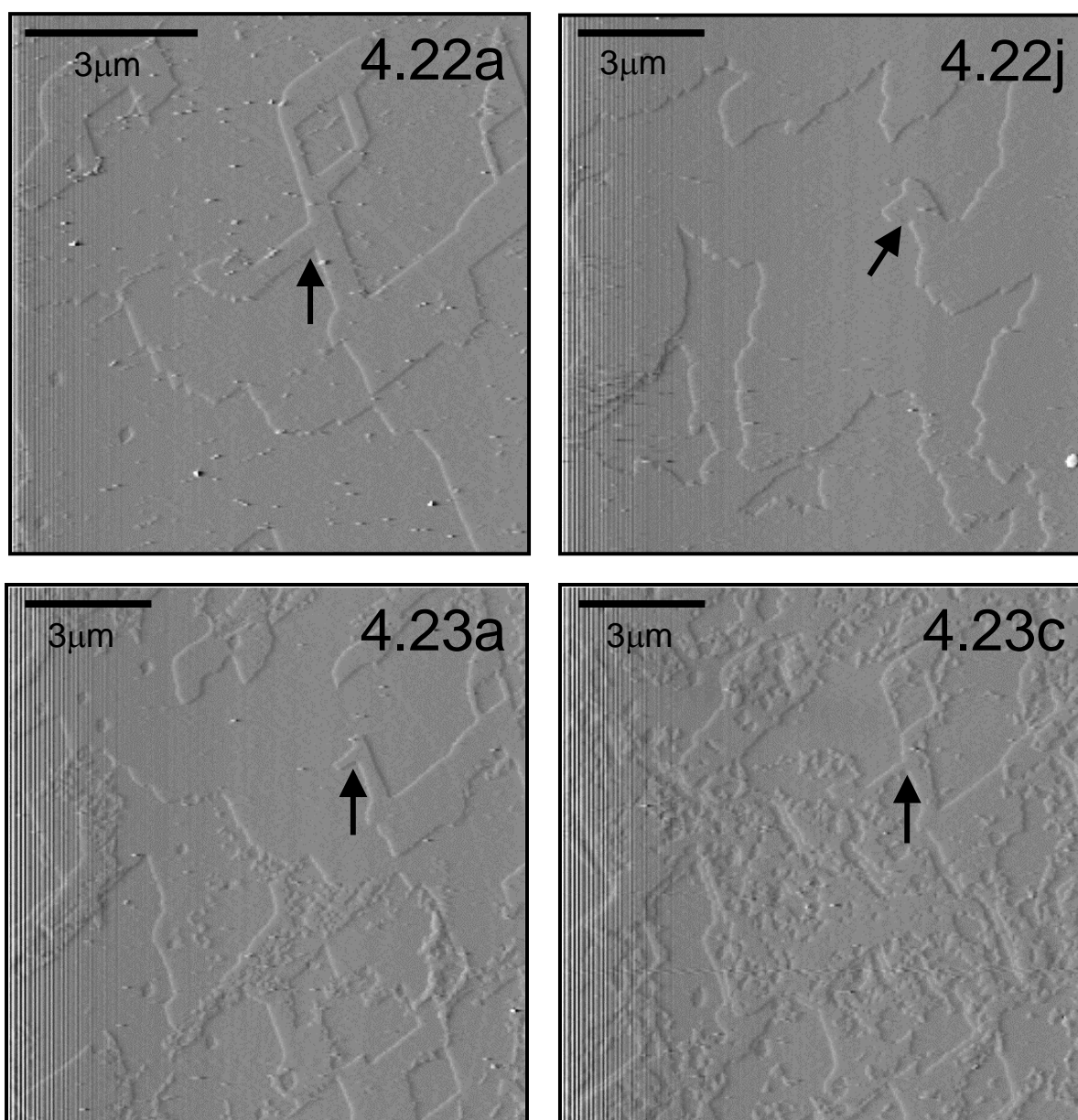


Figura 4.24. Durante el proceso de crecimiento a partir de soluciones acuosas con bajo contenido en Sr^{2+} (experimento 1), la superficie de la calcita parece ejercer un leve control sobre el proceso de crecimiento (figuras 4.22a y 4.22j), que queda puesto de manifiesto tras la disolución provocada al inyectar agua destilada (figuras 4.23a y 4.23c). Las flechas señalan regiones comunes a las distintas imágenes.

Solución 2

La figura 4.25 muestra una secuencia de crecimiento observada tras inyectar la solución correspondiente al experimento 2.

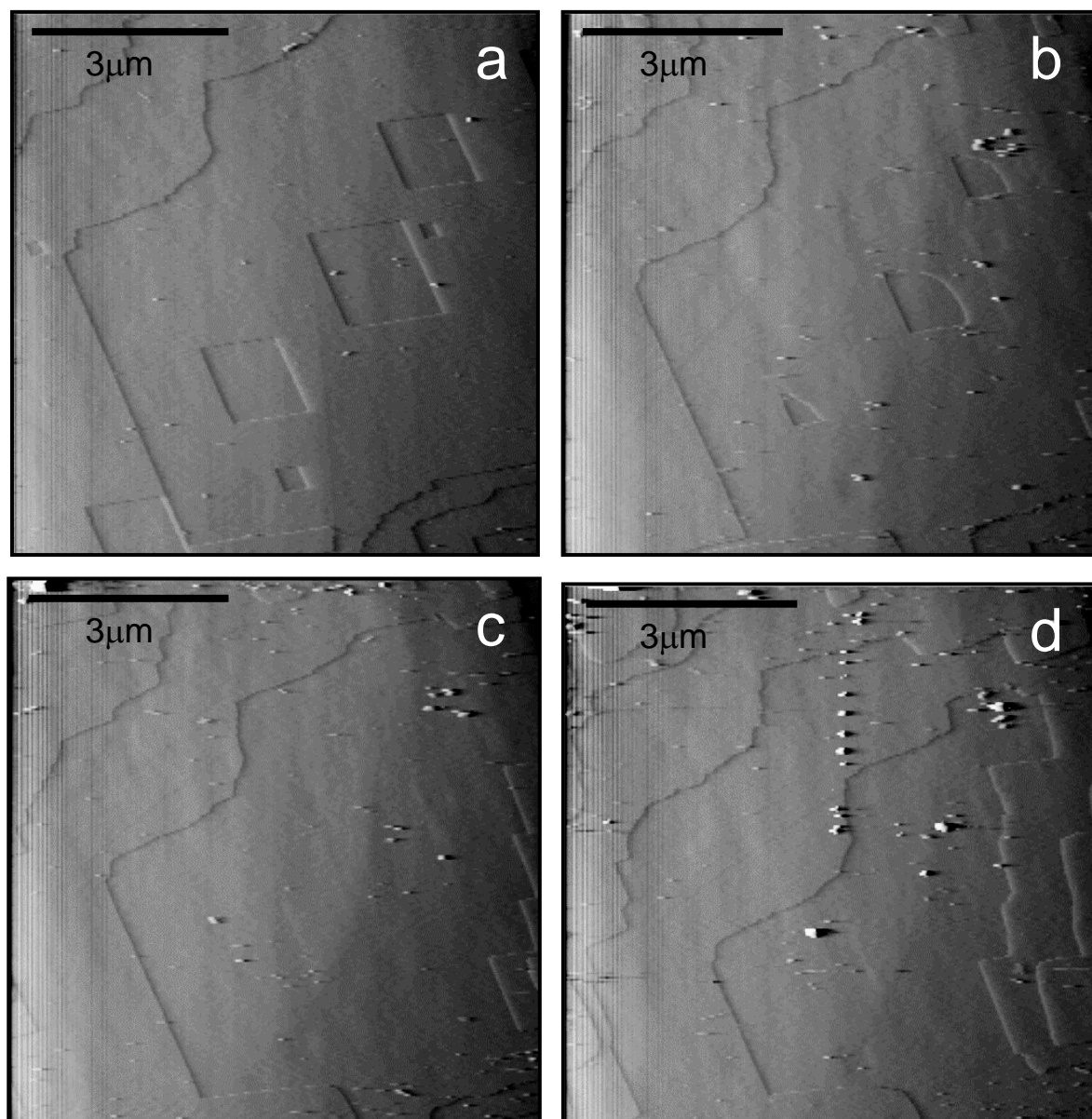


Figura 4.25. Evolución de superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita tras inyectar una solución acuosa con la composición $\text{CaCl}_2=0,245$ mmol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=0,4$ mmol/L, $\text{Na}_2\text{CO}_3=0,3$ mmol/L, correspondiente a la solución 2 (ver tabla 4.VIII).

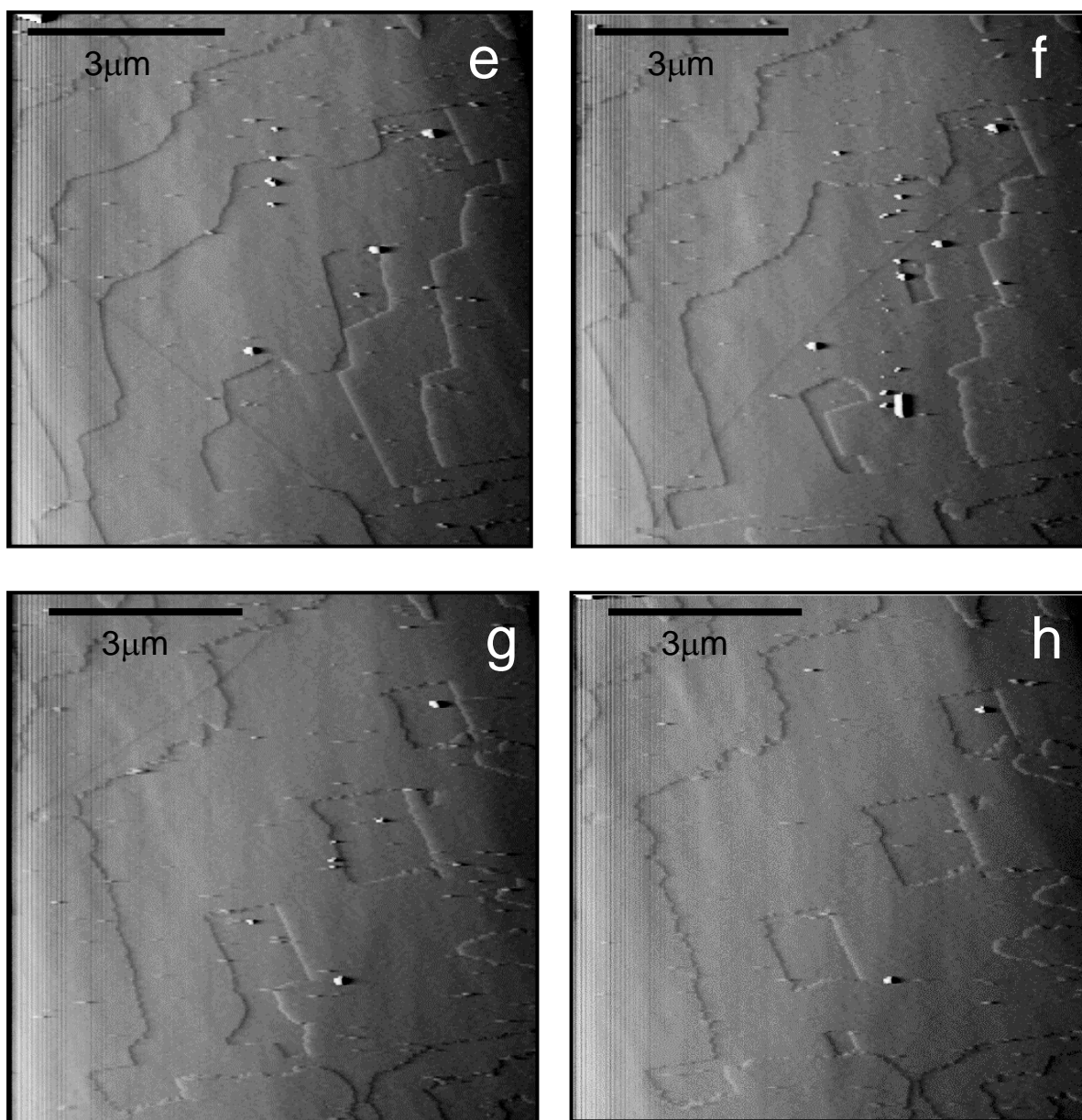


Figura 4.25. Continuación

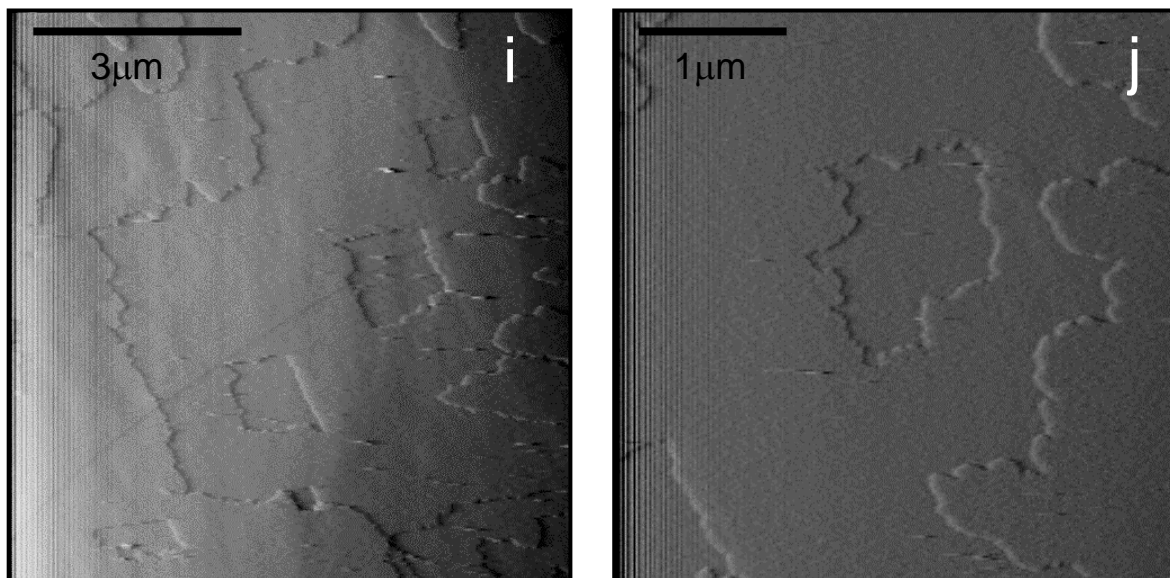


Figura 4.25. Continuación

Como ocurría en los experimentos correspondientes a la solución 2, el crecimiento cristalino se produce por avance “normal” de escalones, lo que provoca el cierre de los pozos de disolución. Sin embargo, cuando estos escalones en crecimiento alcanzan la superficie formada durante el experimento de crecimiento, el avance de los escalones se frena momentáneamente (figura 4.25d, 4.25e, 4.25f) para, a continuación, volver a crecer normalmente. Cuando los escalones alcanzan nuevamente esta superficie, su avance se frena y adoptan morfologías de tipo dendrítico. Ver figuras 4.25i y 4.25j.

Como consecuencia de este proceso, se produce un curioso fenómeno. Si se compara la fotografía inicial con la última se observa como esta última reproduce de forma exacta la topografía inicial. El tiempo transcurrido entre estas fotografías es de unos pocos minutos. La figura 4.26. esquematiza este fenómeno.

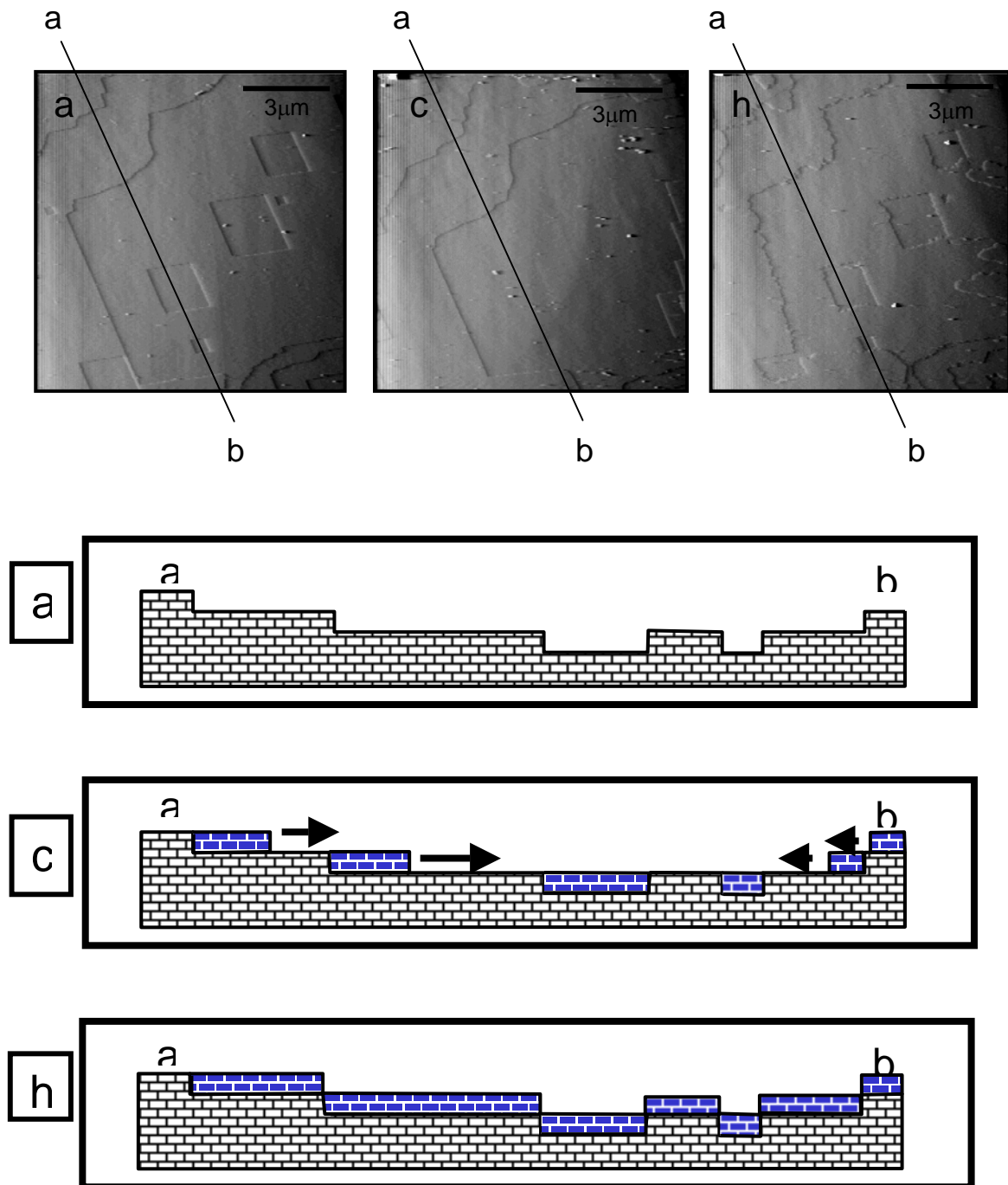


Figura 4.26. Los distintos cortes topográficos muestran de manera muy esquemática, el control estructural que ejerce la nueva superficie de calcita generada durante el experimento sobre el posterior avance de los escalones de crecimiento.

Solución 3

La concentración de Sr^{2+} en la solución es ahora considerablemente mayor que en los experimentos anteriores. La evolución sufrida por la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita bajo estas condiciones aparece en la figura 4.27.

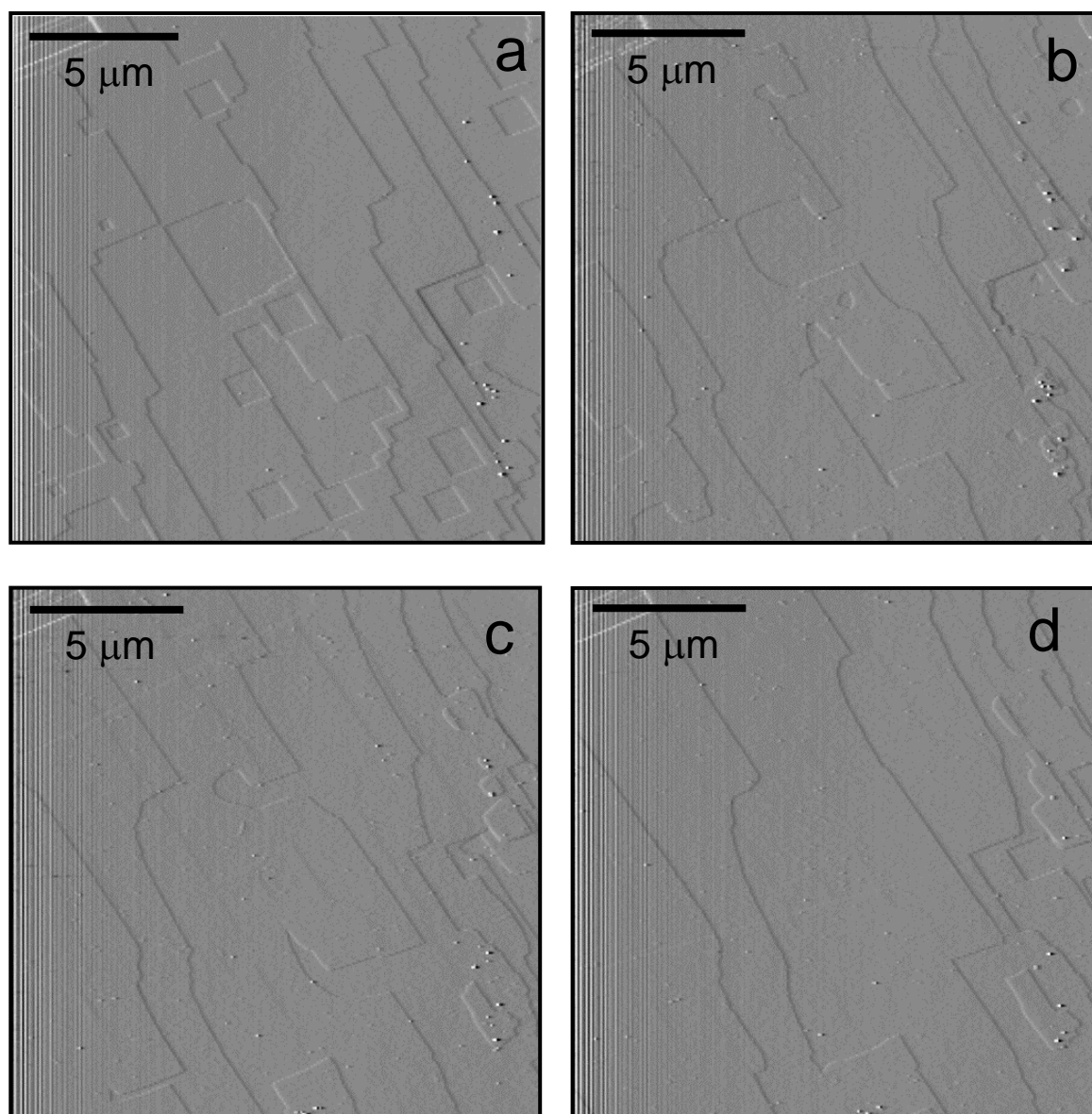


Figura 4.27. Secuencia de crecimiento y disolución de la superficie de la calcita tras inyectar una solución acuosa con las concentraciones $\text{CaCl}_2=0,350$ mmol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=1,6$ mmol/L y $\text{Na}_2\text{CO}_3=0,3$ mmol/L, correspondiente a la solución 3 (Ver tabla 4.VIII)

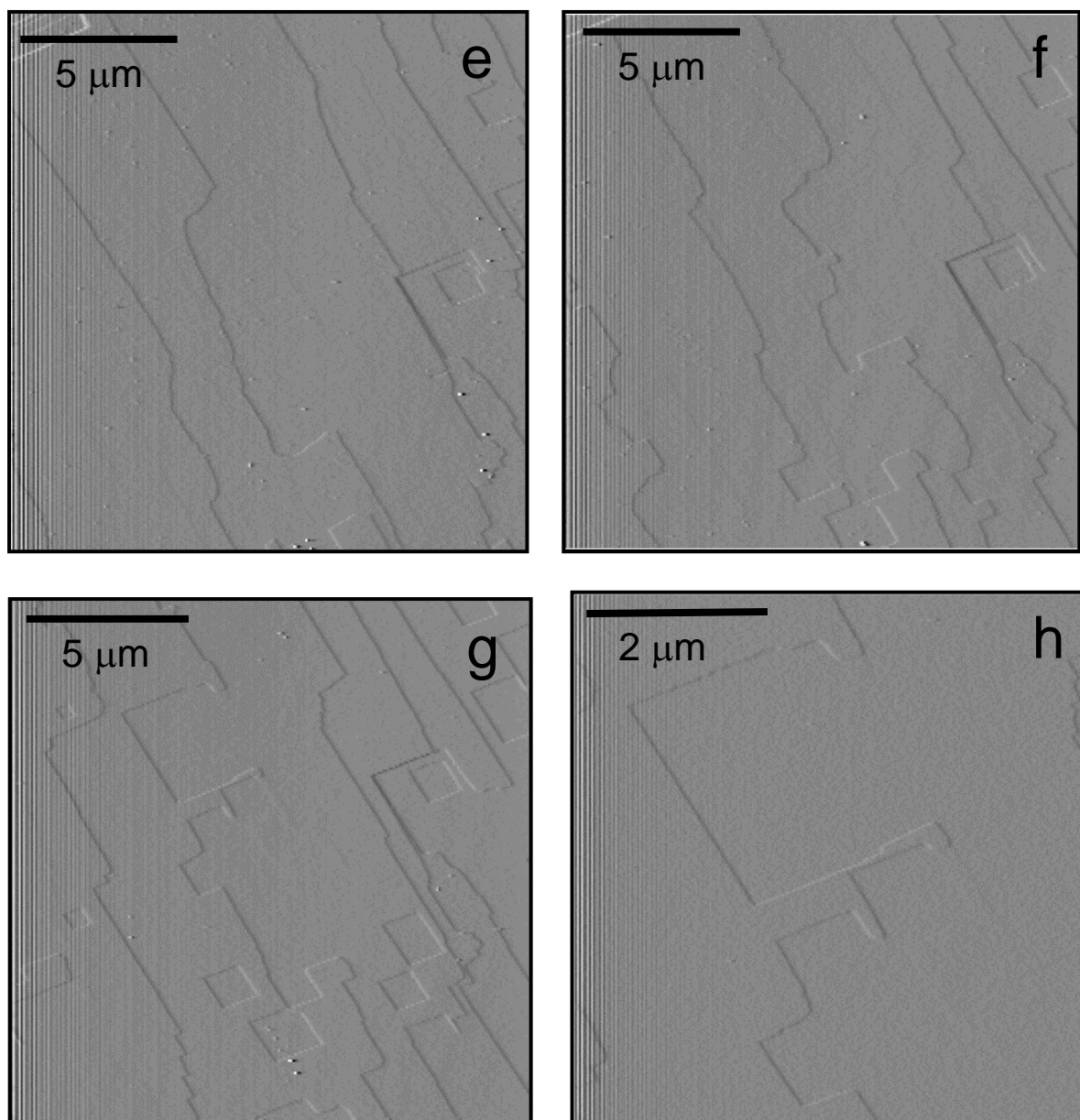


Figura 4.27. Continuación. La fotografía 4.27h muestra un detalle de la imagen anterior.

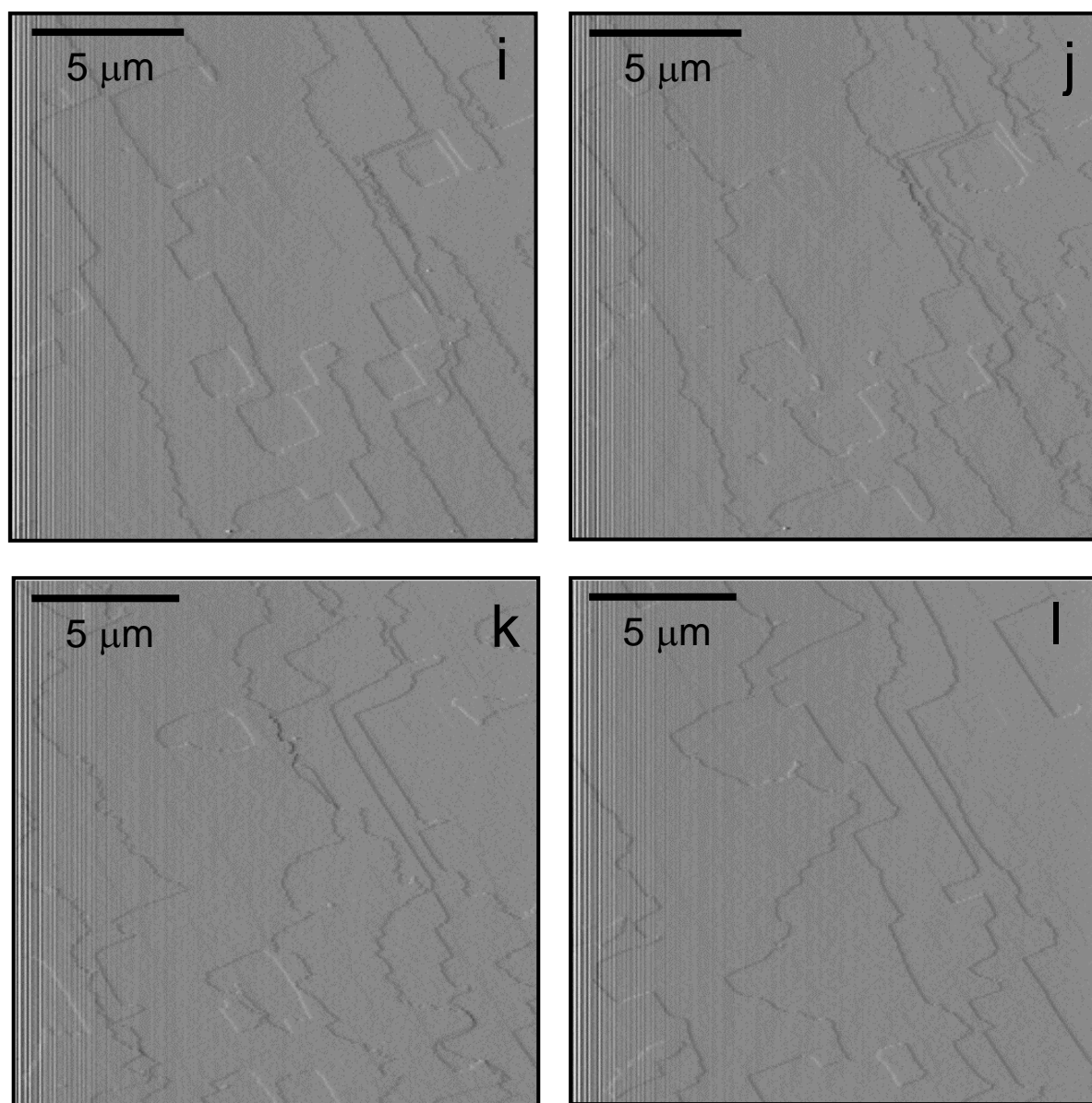


Figura 4.27. Continuación

Al igual que ocurría en los experimentos anteriores, el crecimiento se produce por avance lateral de los escalones. Los eventos de nucleación bidimensional observados en la fotografía 4.26b se han producido probablemente debido a la presencia de impurezas en el sustrato que no han sido eliminadas tras la inyección de agua destilada.

Las ocho primeras fotos de la figura 4.26 (a-h) muestra un comportamiento similar al observado en los experimentos previos, es decir, tras una etapa de crecimiento aparentemente normal, se reproduce la topografía de la superficie original. Este fenómeno queda perfectamente puesto de manifiesto si se comparan las fotografías 4.26a con la 4.26g (ver figura 4.28). El tiempo transcurrido entre ambas fotografías es de más de 30 minutos.

Sin embargo, contrariamente a lo que ocurría en los experimentos anteriores, después de que los escalones alcanzan la superficie inicial, estos no adoptan morfologías alabeadas ni dendríticas, aunque sí una disminución en la velocidad de su avance. En este caso, después de que la tercera capa alcanza la superficie formada por el avance de los últimos escalones se produce un frenado completo en el avance de los escalones. Todo este proceso provoca que mientras en determinadas regiones de la misma superficie el crecimiento se frena por completo, en otras zonas los escalones siguen avanzando. En la secuencia de la figura 4.28 se pueden observar varios ejemplos de ello.

Tras tomar la fotografía 4.26.h y con el fin de que el sistema alcanzase el equilibrio, se dejó de inyectar la solución sobresaturada. Al igual que ocurría con los experimentos de alta concentración de Ba, empezó a producirse la disolución de la superficie recientemente formada. La disolución de estos escalones, modifica la morfología de los mismos, adoptando formas alabeadas y dendríticas, mientras que los escalones que forman la superficie original, se disuelven normalmente.

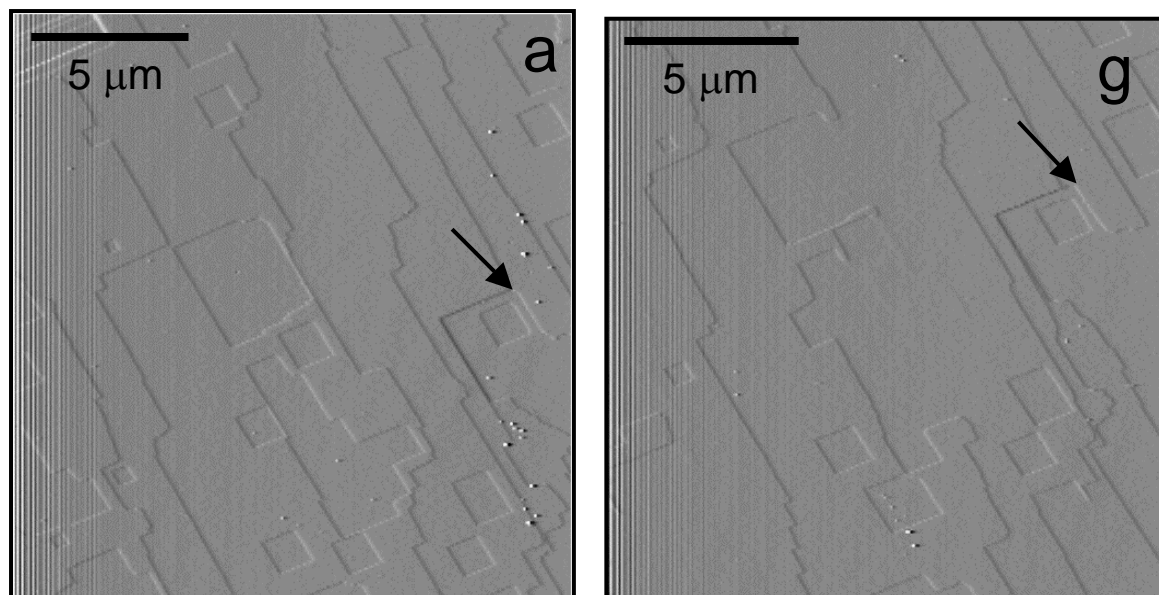


Figura 4.28. Comparación entre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita antes de inyectar la solución (4.28a), y más de 30 minutos después (4.28g). El parecido entre ambas imágenes es evidente. Las flechas son marcas de referencia.

Solución 4

Este es el experimento donde la solución acuosa presenta una mayor concentración de Sr^{2+} . La siguiente secuencia (figura 4.29) muestra la evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita algunos minutos de iniciarse el experimento.

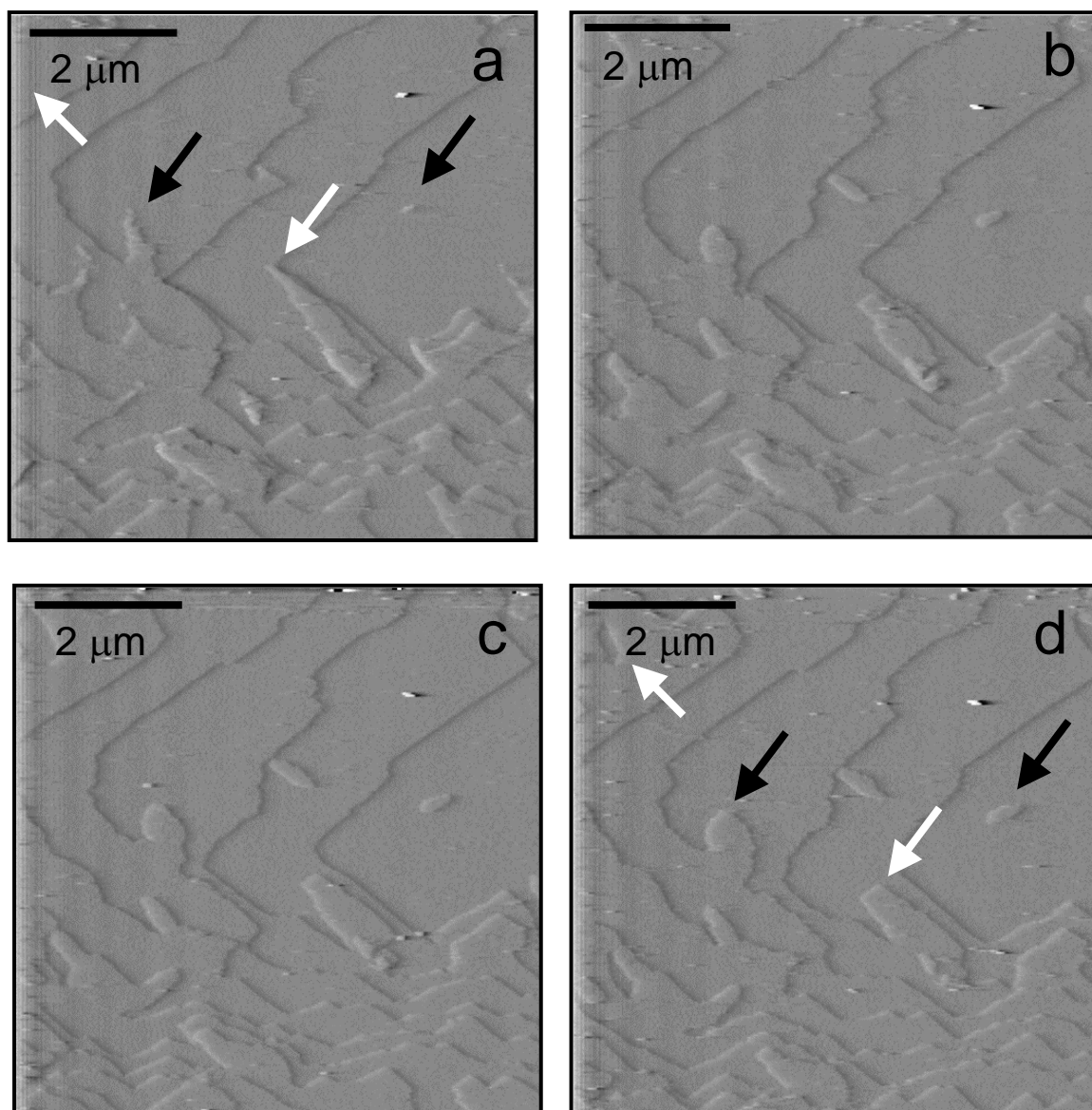


Figura 4.29. Proceso simultáneo de disolución (flechas blancas) y crecimiento (flechas negras) de la calcita tras inyectar una solución acuosa rica en Sr ($\text{CaCl}_2=0,538$ mmol/L, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2=4,0$ mmol/L y $\text{Na}_2\text{CO}_3=0,3$ mmol/L) (ver tabla 4.VIII).

Las imágenes previas a la toma de esta secuencia muestran un comportamiento muy parecido al descrito en los experimentos anteriores. Sin embargo, un examen atento de la figura 4.29 muestra un fenómeno sorprendente: la ocurrencia simultánea en una misma superficie cristalina de procesos de disolución y crecimiento. Este fenómeno tiene lugar en distintas zonas de la misma superficie. Las regiones señaladas por las flechas ofrecen ejemplos muy ilustrativos de este fenómeno. Así, al comparar las fotografías 4.29a y 4.29d, se observa que determinadas regiones (flechas blancas) han sufrido un proceso de disolución. Efectivamente, en el ángulo superior izquierdo de la figura 4.29d, aparece un pozo de disolución que no se observa en la primera imagen. Por el contrario, las zonas indicadas por las flechas negras, muestran un fenómeno claro de crecimiento cristalino: el núcleo señalado por la flecha situada a la derecha de la fotografía 4.29d es mucho mayor que en la imagen inicial.

Además, una misma región puede sufrir disolución y crecimiento a lo largo de la secuencia. Un ejemplo ilustrativo lo muestra nuevamente el ángulo superior izquierda de las distintas imágenes. Si bien el balance global es de disolución, en realidad lo que ocurre es una disolución muy rápida de la región (fotografía 4.29b), con la consiguiente formación de un pozo de disolución, seguida de un crecimiento lento, que tiende a cerrar nuevamente el pozo generado (fotografía 4.29c y 4.29d).

Para comprender mejor estos resultados, se repitió el experimento pero realizando una única inyección de la solución únicamente al inicio del mismo. De este modo se permitió que el sistema alcanzara el equilibrio. Los resultados aparecen reflejados en la figura 4.30.

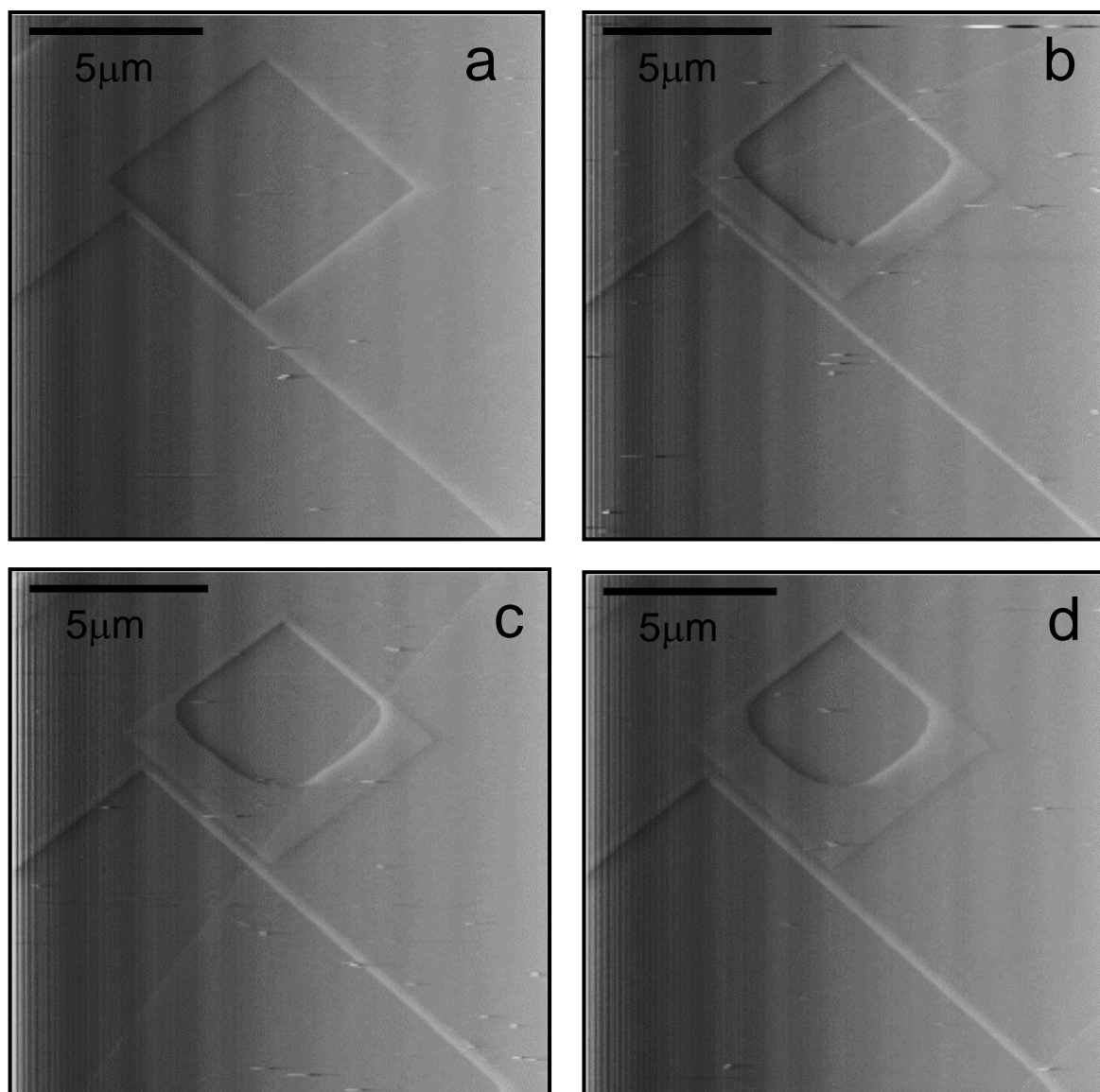


Figura 4.30. La secuencia muestra la evolución sufrida por la superficie de la calcita tras inyectar únicamente la solución número 4 al comienzo del experimento. Tras un proceso de crecimiento (4.30a-4.30d), se produce una disolución de los escalones recién formados (4.30e-4.30g) e incluso de la superficie original (4.30h).

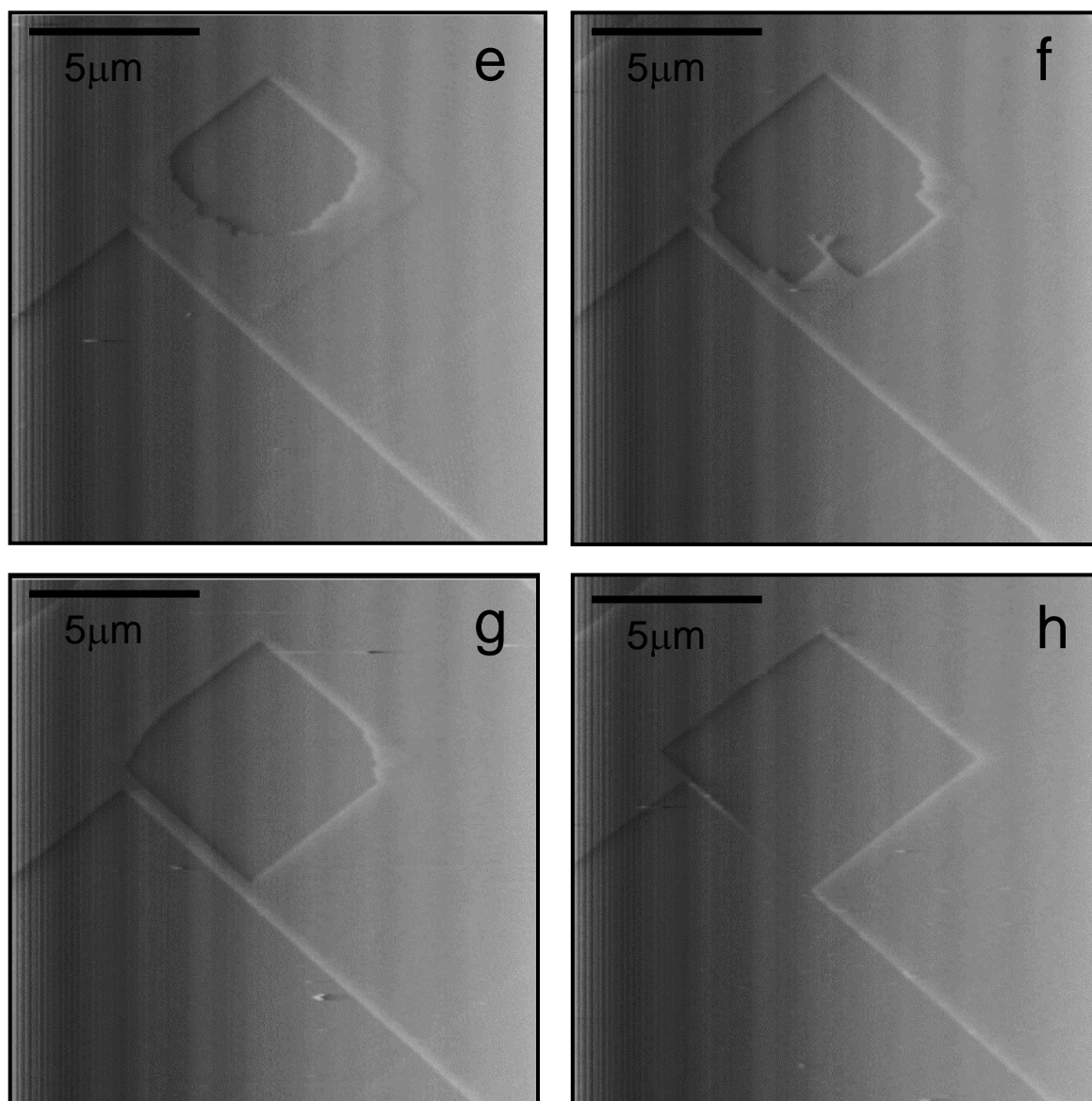


Figura 4.30. Continuación

Tras inyectar la solución, se produce un crecimiento muy rápido de la superficie mediante el avance de determinados escalones a la vez que se produce un engrosamiento de los mismos (fotografías 4.30a-4.30c). Después de unos momentos de aparente equilibrio (fotografía 4.30.d), se produce una rápida disolución, no solamente de la superficie formada durante el experimento, sino también del sustrato original si bien esta disolución se produce más lentamente (fotografías 4.30e-h). Al desplazar la punta del microscopio a otras regiones de la superficie, se observó la nucleación y crecimiento de una fase diferente, posiblemente estroncianita (figura 4.31).

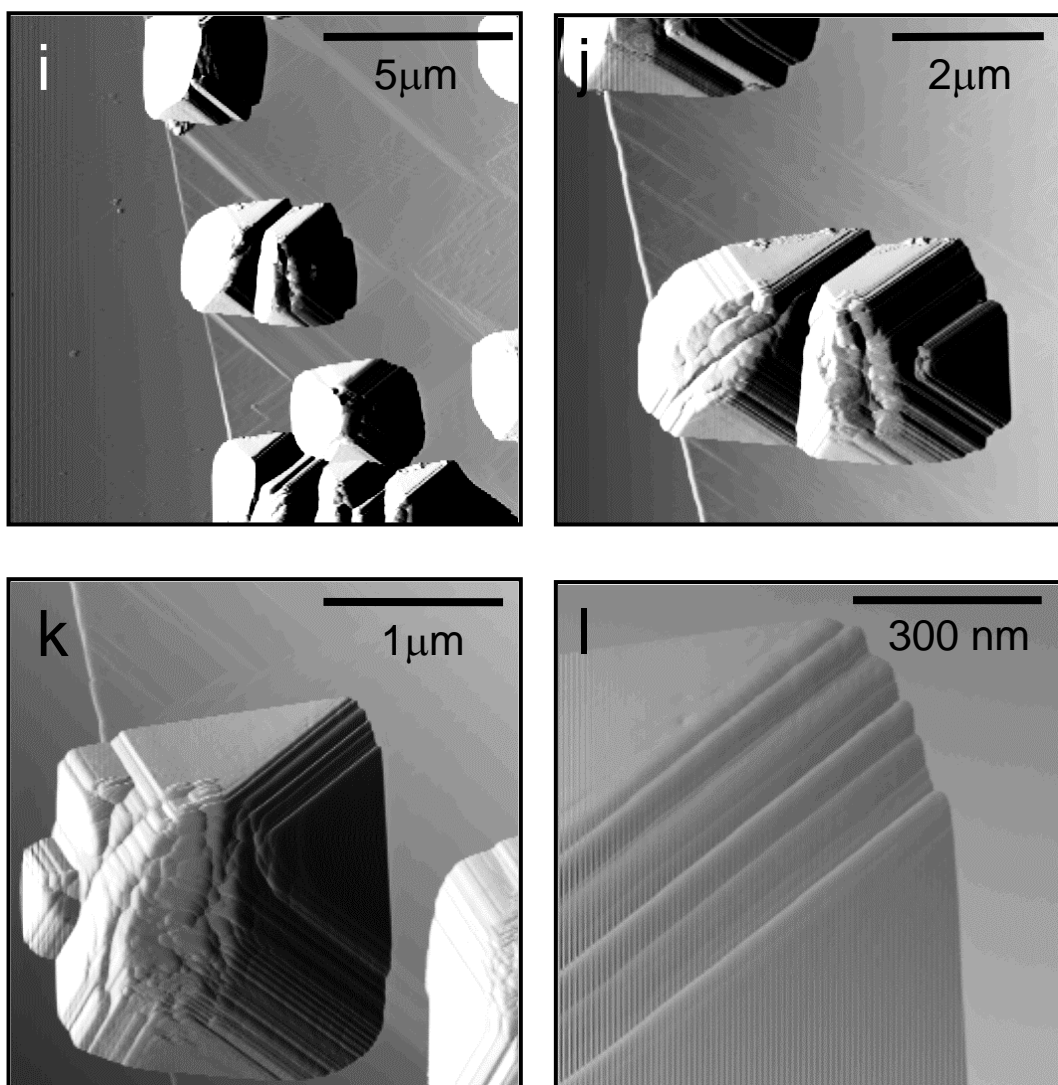


Figura 4.31. Nucleos de estroncianita formados sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita.

4.2.5.- Sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

4.2.5.1.- Cálculo de especiación y de sobresaturación

Nuevamente, los experimentos que se describen en este apartado son similares a los descritos en los apartados anteriores. Con el objetivo de aumentar la sobresaturación con respecto a la rodocrosita (MnCO_3) pero manteniendo al mismo tiempo una sobresaturación constante con respecto a la calcita pura ($\beta=5$) se modificó la concentración de Mn de un experimento a otro, ajustando en consecuencia la concentración de Ca. La concentración de C se mantuvo constante en todos los experimentos.

Todas las soluciones empleadas se prepararon por mezcla de soluciones acuosas de Na_2CO_3 , MnCl_2 y CaCl_2 . La tabla 4.XIII muestra las concentraciones de los reactivos utilizados en los experimentos de crecimiento. En todos los experimentos, el pH inicial se mantuvo constante e igual a $10,20 \pm 0,05$.

Tabla 4.XIII Concentración de las soluciones empleadas en los experimentos

Solución n°	[CaCl_2] (mmol/L)	[MnCl_2] (mmol/L)	[Na_2CO_3] (mmol/L)	Fuerza iónica
1	0,215	0,01	0,3	$1,31 \times 10^{-3}$
2	0,215	0,025	0,3	$1,32 \times 10^{-3}$
3	0,20	0,05	0,3	$1,34 \times 10^{-3}$

Las concentraciones de las especies consideradas en la modelización termodinámica aparecen reflejadas en las tablas 4.XIV, 4.XV, y 4.XVI.

Al contrario que en los sistemas tratados en anteriores apartados, para el cálculo de la sobresaturación se utilizó una única expresión puesto que el carbonato de manganeso que es estable a temperatura ambiente (rodocrosita), al

igual que la calcita, es un carbonato romboédrico. La expresión utilizada para calcular la sobresaturación (derivada de la ecuación 2.28) fue:

$$\beta = \frac{[Mn^{+}]^x [Ca^{+}]^{(1-x)} [CO_3^{2-}]}{(K_{calcita} a_{calcita})^{(1-x)} (K_{rodocrosita} a_{rodocrosita})^x} \quad (4.6)$$

La fórmula extendida de Debye-Hückel puede aplicarse dados los bajos valores de actividad iónica obtenidos en los experimentos ($I \sim 0,0013$) (ver última columna de la tabla 4.XIII).

Tabla 4.XIV. Concentraciones de las especies en la solución 1

iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H ⁺	6,557 X 10 ⁻¹¹	CaCO ₃ ⁰	2,340 X 10 ⁻⁵
OH ⁻	1,663 X 10 ⁻⁴	CaHCO ₃ ⁺	2,379 X 10 ⁻⁷
Ca ²⁺	1,902 X 10 ⁻⁴	MnOH ⁺	1,429 X 10 ⁻⁶
Mn ²⁺	4,020 X 10 ⁻⁶	MnCO ₃ ⁰	4,519 X 10 ⁻⁶
CO ₃ ⁼	1,231 X 10 ⁻⁴	MnHCO ₃ ⁺	3,172 X 10 ⁻⁸
Cl ⁻	4,450 X 10 ⁻⁴	NaCl ⁰	6,209 X 10 ⁻⁹
Na ⁺	5,987 X 10 ⁻⁴	NaOH ⁰	5,788 X 10 ⁻⁸
HCO ₃ ⁻	1,469 X 10 ⁻⁴	NaCO ₃ ⁻	1,168 X 10 ⁻⁶
H ₂ CO ₃ ⁰	2,003 X 10 ⁻⁸	Na ₂ CO ₃ ⁰	1,628 X 10 ⁻¹⁰
CaOH ⁺	5,369 X 10 ⁻⁷	NaHCO ₃ ⁰	4,563 X 10 ⁻⁸

Tabla 4.XV. Concentraciones de las especies en la solución 2

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H^+	$6,558 \times 10^{-11}$	$CaCO_3^0$	$2,348 \times 10^{-5}$
OH^-	$1,663 \times 10^{-4}$	$CaHCO_3^+$	$2,329 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	$1,907 \times 10^{-4}$	$MnOH^+$	$3,609 \times 10^{-6}$
Mn^{2+}	$1,016 \times 10^{-5}$	$MnCO_3^0$	$1,115 \times 10^{-5}$
$CO_3^{=}$	$1,203 \times 10^{-4}$	$MnHCO_3^+$	$7,828 \times 10^{-8}$
Cl^-	$4,780 \times 10^{-4}$	$NaCl^0$	$6,620 \times 10^{-9}$
Na^+	$5,987 \times 10^{-4}$	$NaOH^0$	$5,788 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$1,435 \times 10^{-4}$	$NaCO_3^-$	$1,141 \times 10^{-6}$
$H_2CO_3^0$	$1,957 \times 10^{-8}$	$Na_2CO_3^0$	$1,591 \times 10^{-10}$
$CaOH^+$	$5,380 \times 10^{-7}$	$NaHCO_3^0$	$4,457 \times 10^{-8}$

Tabla 4.XVI. Concentraciones de las especies en la solución 3

Iones libres y pares ionicos	Concentraciones (mol/kg)	Iones libres y pares iónicos	Concentraciones (mol/kg)
H^+	$6,560 \times 10^{-11}$	$CaCO_3^0$	$2,315 \times 10^{-5}$
OH^-	$1,663 \times 10^{-4}$	$CaHCO_3^+$	$2,297 \times 10^{-7}$
Ca^{2+}	$1,961 \times 10^{-4}$	$MnOH^+$	$7,347 \times 10^{-6}$
Mn^{2+}	$2,071 \times 10^{-5}$	$MnCO_3^0$	$2,179 \times 10^{-5}$
$CO_3^{=}$	$1,157 \times 10^{-4}$	$MnHCO_3^+$	$1,530 \times 10^{-7}$
Cl^-	$5,200 \times 10^{-4}$	$NaCl^0$	$7,169 \times 10^{-9}$
Na^+	$5,988 \times 10^{-4}$	$NaOH^0$	$5,787 \times 10^{-8}$
HCO_3^-	$1,379 \times 10^{-4}$	$NaCO_3^-$	$1,096 \times 10^{-6}$
$H_2CO_3^0$	$1,879 \times 10^{-8}$	$Na_2CO_3^0$	$1,527 \times 10^{-10}$
$CaOH^+$	$5,526 \times 10^{-7}$	$NaHCO_3^0$	$4,278 \times 10^{-8}$

Después de la preparación de las distintas soluciones se procedió a inyectar las mismas sobre una superficie $\{10\bar{1}4\}$ exfoliada de la calcita, si bien, tras la preparación y limpieza del sustrato y el ajuste de los parámetros del microscopio, se modificó ligeramente el protocolo seguido en los experimentos anteriores. La duración de los experimentos de cristalización de $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$ fue más corta que la de los precedentes. Ello se debió a que a los pocos minutos de preparar las diferentes soluciones se observó que estas cambiaban de color y se volvían más turbias, probablemente por la precipitación de algún tipo de óxido o hidróxido como el $\text{Mn}(\text{OH})_2$ ($K_{a0} = 10^{-12,8}$). Para evitar la inyección de solución contaminada, esta se preparó y se inyectó inmediatamente después de ajustar los parámetros del AFM. Además, solamente se inyectó solución de manera continuada al principio del experimento, dejando, por tanto que el sistema alcanzase el equilibrio; o por lo menos, que tendiera hacia él (en ninguno de los experimentos el equilibrio se alcanzó). Una vez que la solución permanecía en contacto directo con el sustrato de calcita, no se observó en ningún experimento cambio de color en la solución, posiblemente debido a la coprecipitación de MnCO_3 en calcita y consecuentemente la substracción del Mn^{2+} de la solución.

En todos los experimentos realizados se observó crecimiento inmediatamente después de inyectar la solución con las concentraciones de Cl_2Ca , Cl_2Mn y Na_2CO_3 que aparecen en la tabla 4.XIII.

4.2.5.1.- Resultados

Solución 1

La figura 4.32 muestra la secuencia de crecimiento observada tras inyectar la solución 1, cuya composición aparece en la tabla 4.XIII.

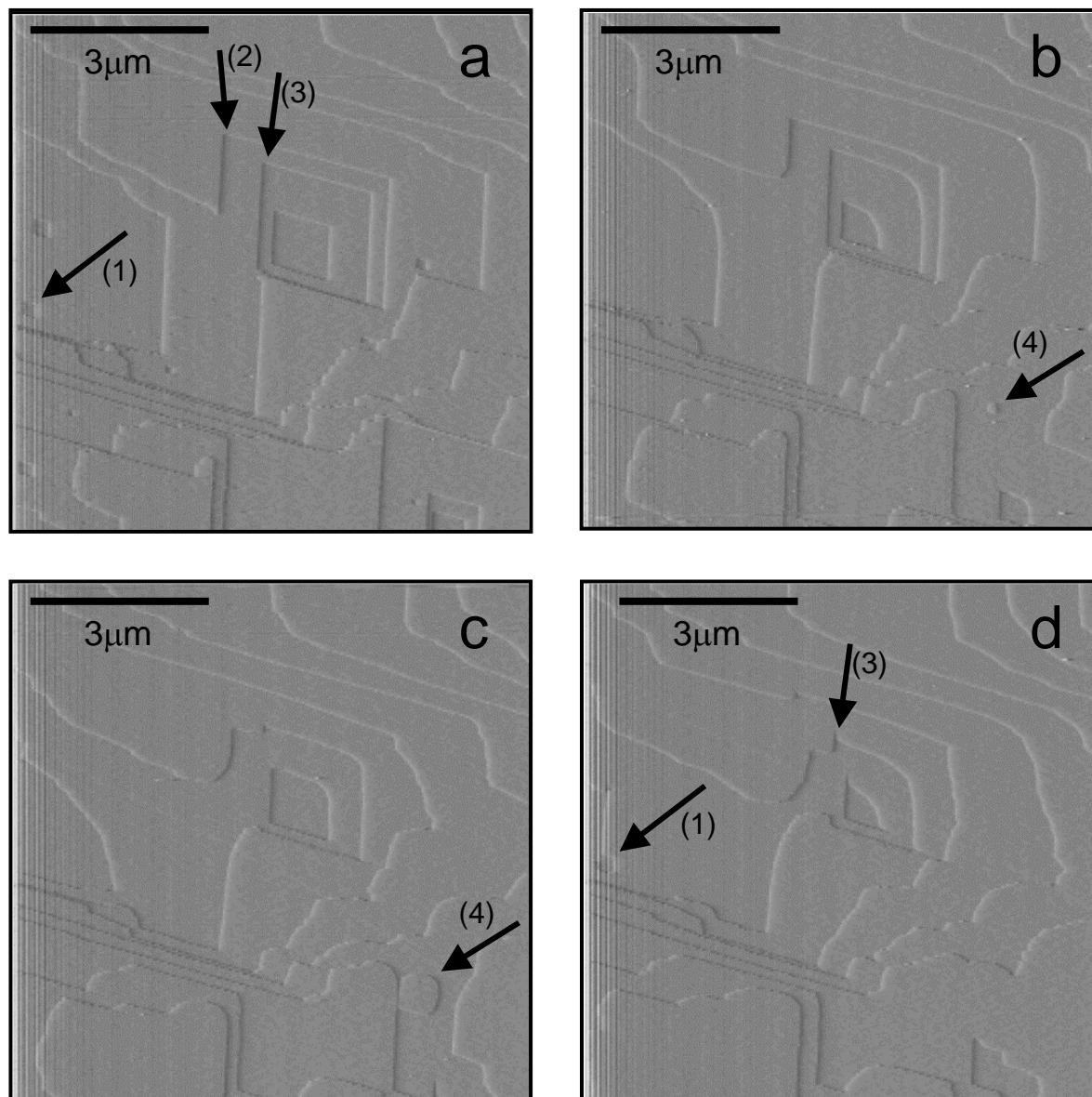


Figura 4.32. Evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con una solución sobresaturada con respecto a calcita ($\beta=5$) y $[Mn] = 0,01\text{mmol/L}$. El crecimiento se produce principalmente por avance lateral de escalones formados tras la exfoliación aunque también se forman núcleos bidimensionales (flecha 4). Los bordes de los escalones adoptan formas redondeadas durante su crecimiento. Por otra parte, la superficie original (a) ejerce un marcado control estructural y determina en mayor o menor medida el comportamiento posterior del crecimiento y, por tanto la topografía futura de la superficie.

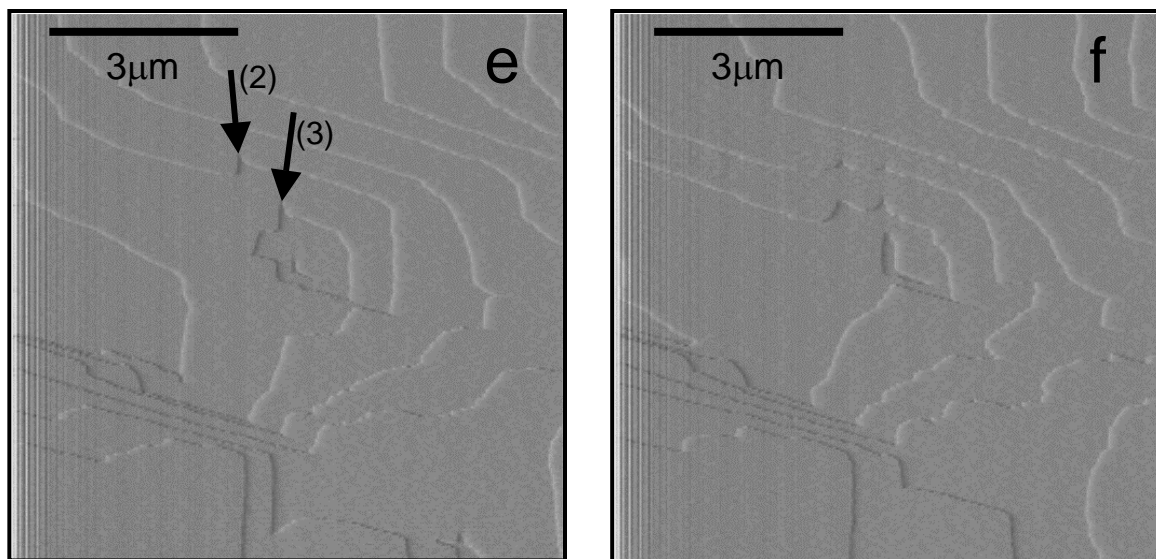


Figura 4.32. Continuación. Este fenómeno se aprecia claramente al comprobar la equivalencia existente entre las zonas señaladas por las flechas 1, 2 y 3 de la superficie originaria (a), que corresponden a esquinas de pozos de disolución y las regiones de las fotografías (d), (e) y (f), que corresponden a zonas de los escalones distorsionadas.

La primera imagen (a) se tomó después de hacer circular agua destilada sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ y pocos segundos antes de inyectar la solución de crecimiento. En las sucesivas imágenes se puede ver el crecimiento de la calcita por expansión lateral de los escalones. Resulta fácil apreciar como las terminaciones de los bordes de los escalones en crecimiento adoptan morfologías redondeadas. Además del crecimiento por avance lateral de escalones, es posible observar la formación de núcleos bidimensionales (imagen (b), flecha 4) y su posterior expansión (imagen (c), flecha 4). Estos núcleos no están limitados por bordes rectilíneos sino que, al igual que ocurría con los escalones, estos adoptan formas curvas, y por tanto el núcleo exhibe formas redondeadas en vez de poligonales.

Otro aspecto interesante es el hecho de que los escalones no avanzan de manera homogénea sino que en determinadas regiones se frenan momentáneamente, lo que provoca distorsiones en su morfología. Las flechas 1,

2 y 3 de las imágenes (d) y (e) indican posiciones en los escalones donde el crecimiento se produce de forma anómala. Un examen detallado de la secuencia revela, en realidad, un control estructural de la superficie de la calcita sobre su posterior evolución. Al igual que ocurría en el sistema $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, la topografía de la superficie generada inmediatamente antes de inyectar la solución de crecimiento ejerce un efecto de “plantilla” más o menos acusado sobre los escalones en crecimiento. En efecto, las distintas superficies generadas durante el experimento actúan de barrera sobre los escalones de crecimiento que intentan cubrirlas. El origen y evolución de estas superficies están inevitablemente ligados a la topografía original (ver flechas (1) (2) y (3) en la fotografía (a)).

Una vez terminado el experimento de crecimiento, se inyectó agua destilada con el fin de determinar el mecanismo de disolución de la superficie formada por la expansión lateral de los escalones a partir de soluciones con cierto contenido en manganeso. La secuencia obtenida aparece en la figura 4.33. Estas imágenes muestran un patrón de disolución diferente al mostrado por la disolución de escalones de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ crecidos a partir de una solución acuosa libre de impurezas (ver apartado de la disolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita). En primer lugar, el mecanismo preferente de disolución es por formación de pozos y no por retroceso de los escalones. Por otra parte, se observa la aparición de pozos de disolución poco profundos y de tamaño considerablemente más pequeño en comparación con los formados sobre la superficie de calcita “pura”. Además, al comienzo del experimento, los pozos no se distribuyen homogéneamente sino que parecen alinearse a favor de determinadas direcciones (figura 4.33(a)). Finalmente, el desarrollo de los pozos no se produce de forma progresiva pues transcurrido unos instantes tiene lugar un desmantelamiento generalizado de la superficie (b), (c) y (d).

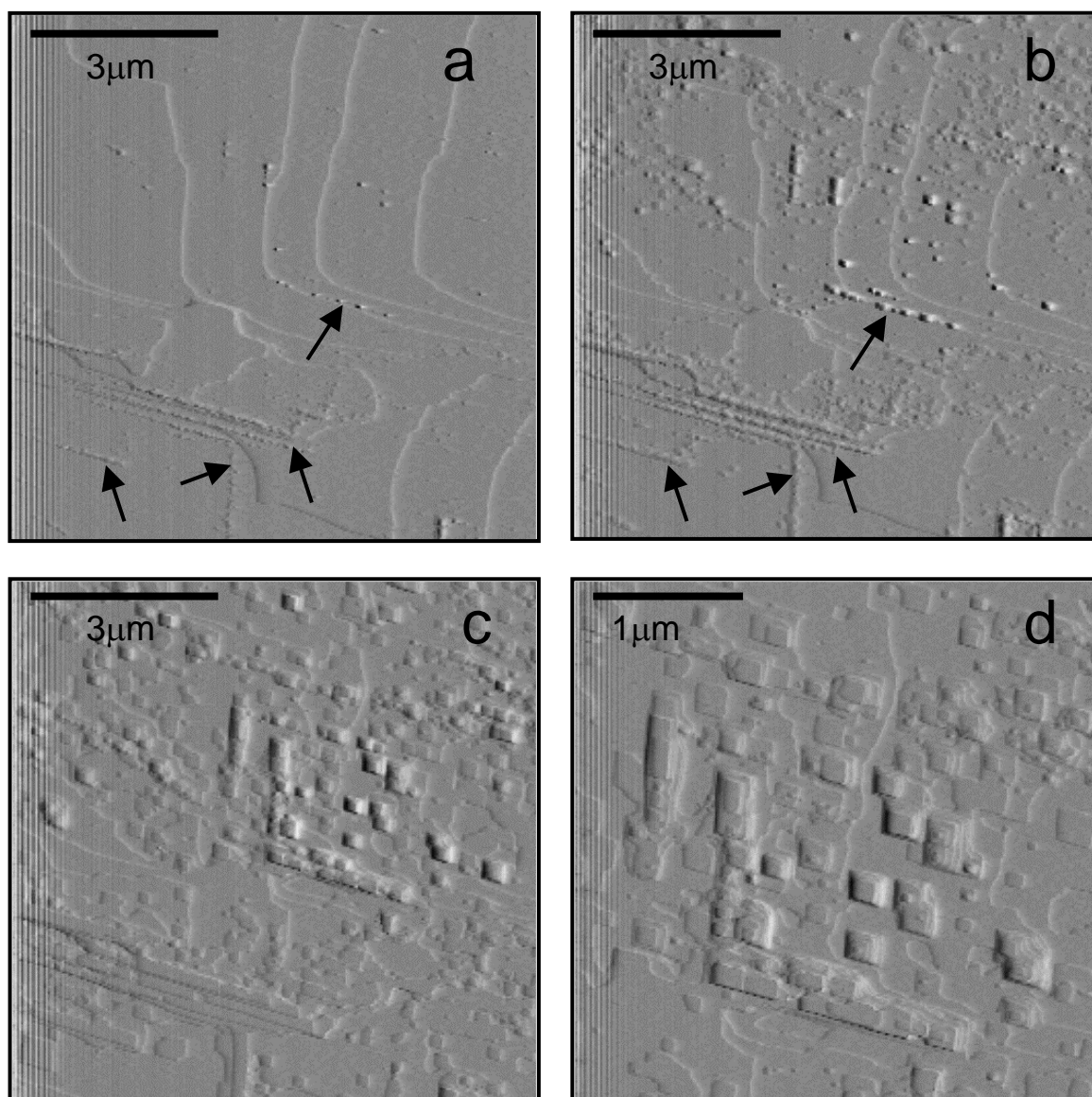


Figura 4.33. La secuencia muestra la evolución del sustrato formado en el experimento de crecimiento (figura 4.32) tras inyectar agua destilada. Se observa la formación de pequeños pozos de disolución preferentemente alineados según determinadas direcciones (flechas en (a) y (b)) aunque posteriormente estos se forman sobre toda la superficie provocando un rápido desmantelamiento del sustrato recién formado.

Resulta significativa la semejanza existente entre la topografía de las imágenes de disolución y la superficie original 4.32.a. Como puede apreciarse, las líneas que forman los pozos de disolución (figuras 4.33a y b) tienen correspondencia inequívoca con los bordes de determinados escalones de crecimiento que conforman la topografía inicial de la calcita. Por otra parte, el desarrollo de estos pozos por toda la superficie (4.33.c y d) origina una superficie topográfica similar a la inicial.

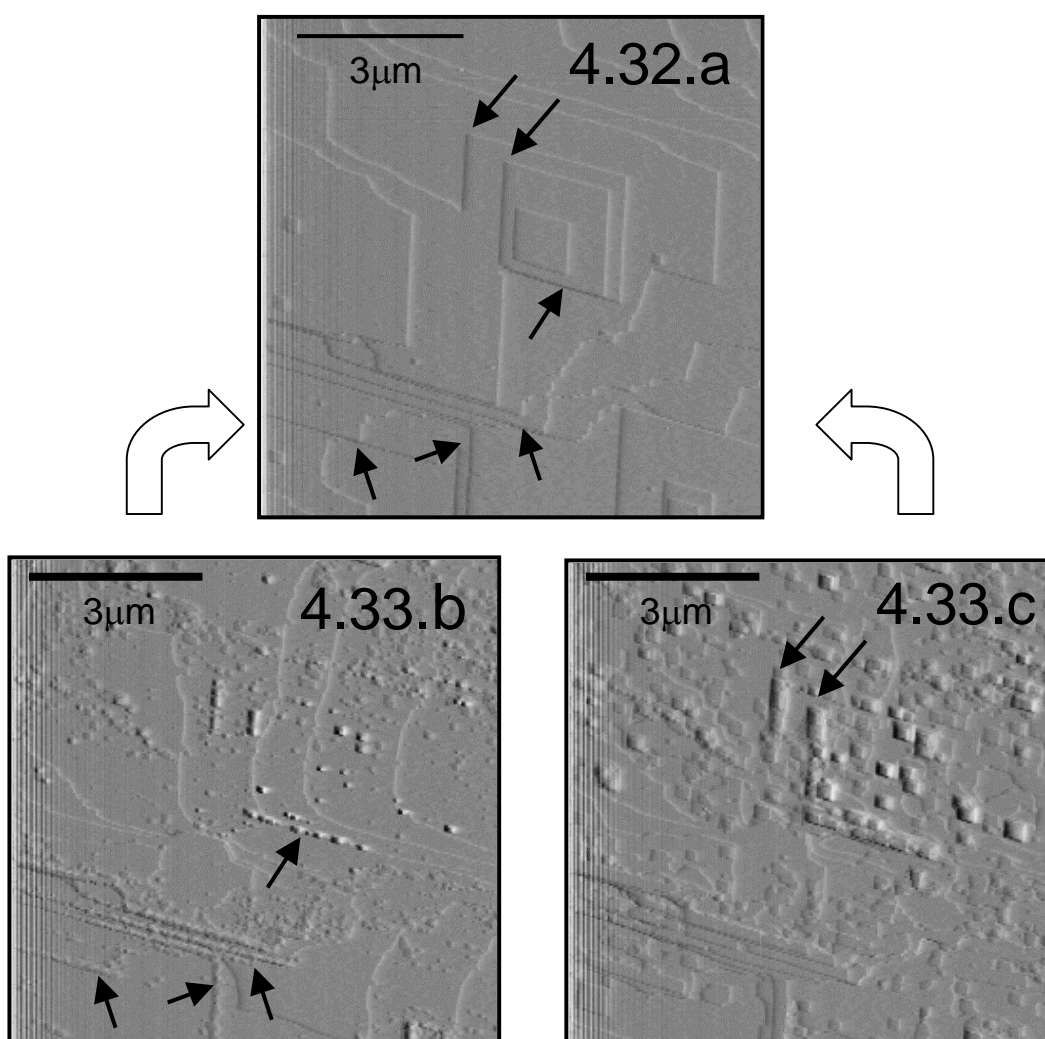


Figura 4.34. Comparación entre la topografía de la superficie original y la exhibida tras inyectar agua destilada al sustrato formado durante el experimento de crecimiento. La superficie original no solo ejerce un control sobre los procesos de crecimiento sino también sobre el posterior proceso de disolución (las flecha indican posiciones equivalentes).

Solución 2

La concentración de manganeso empleada para preparar las soluciones es ligeramente mayor que en el apartado anterior (ver tabla 4.XIII y 4.XV). Sin embargo, este pequeño incremento es suficiente para alterar apreciablemente el comportamiento de crecimiento observado sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita.

La figura 4.35 muestra la evolución de la superficie de la calcita en contacto con dicha solución. La primera imagen fue tomada tras hacer circular sobre la superficie agua destilada e inmediatamente antes de inyectar la solución de crecimiento. Las siguientes instantáneas corresponden ya a imágenes de crecimiento. Al igual que en los experimentos descritos en el apartado anterior, el mecanismo principal de crecimiento que opera sobre el substrato de calcita es el avance lateral de escalones. También es posible observar la formación de núcleos bidimensionales, si bien es cierto que estos parecen formarse también a favor de impurezas adsorbidas sobre el substrato que no han sido bien eliminadas tras la inyección de agua destilada.

Por otra parte se observa cómo durante el crecimiento los bordes de los escalones pasan de ser rectos a curvos, igual que ocurría cuando la concentración de manganeso era menor (solución 1). La secuencia escogida es de nuevo un bonito ejemplo del control topográfico ejercido por la superficie inicial de la calcita sobre el crecimiento a partir de una solución sobresaturada en calcita y con impurezas en su seno. En este caso, el efecto “plantilla” es mucho más acusado que el exhibido en el primer experimento, pues los escalones en su avance bordean perfectamente la superficie recién formada durante el crecimiento, conservando los límites rectos (en contraste con los escalones que no encuentran oposición alguna en su avance). El resultado visible de este proceso es la reproducción de la superficie original. Transcurrido un tiempo, los escalones superan esta barrera y se vuelven curvos aunque conservan rasgos que en cierto modo delatan su origen y posterior evolución.

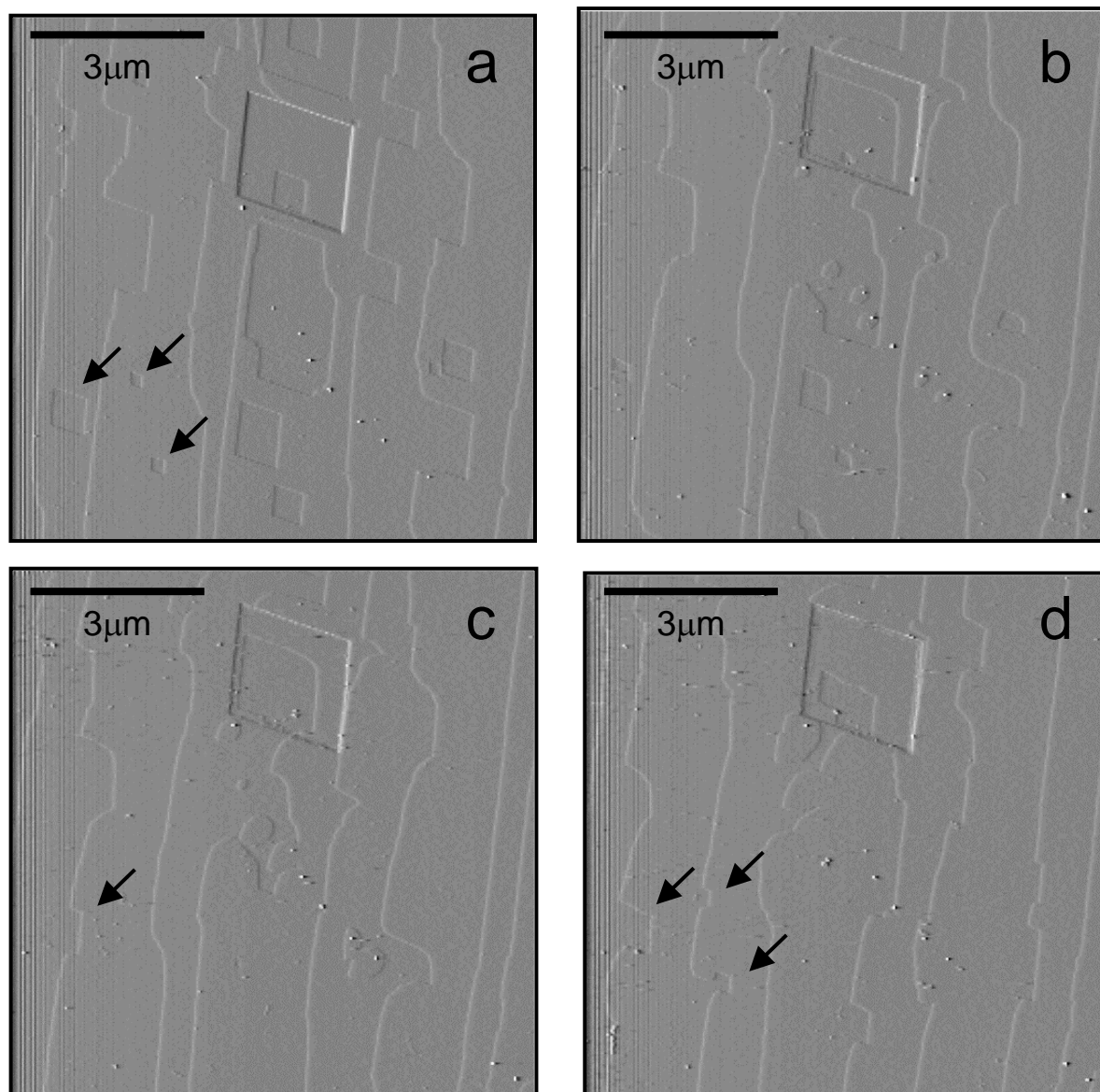


Figura 4.35. Evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ en contacto con una solución sobresaturada con respecto a la calcita ($\beta=5$) y $[Mn] = 0,025$ mmol/L. Durante el crecimiento los bordes de los escalones adoptan formas redondeadas. Las superficies recién formadas actúan de barrera impidiendo el avance de los escalones. Este fenómeno se aprecia muy bien en los pozos de pozos de disolución rellenos durante el crecimiento.

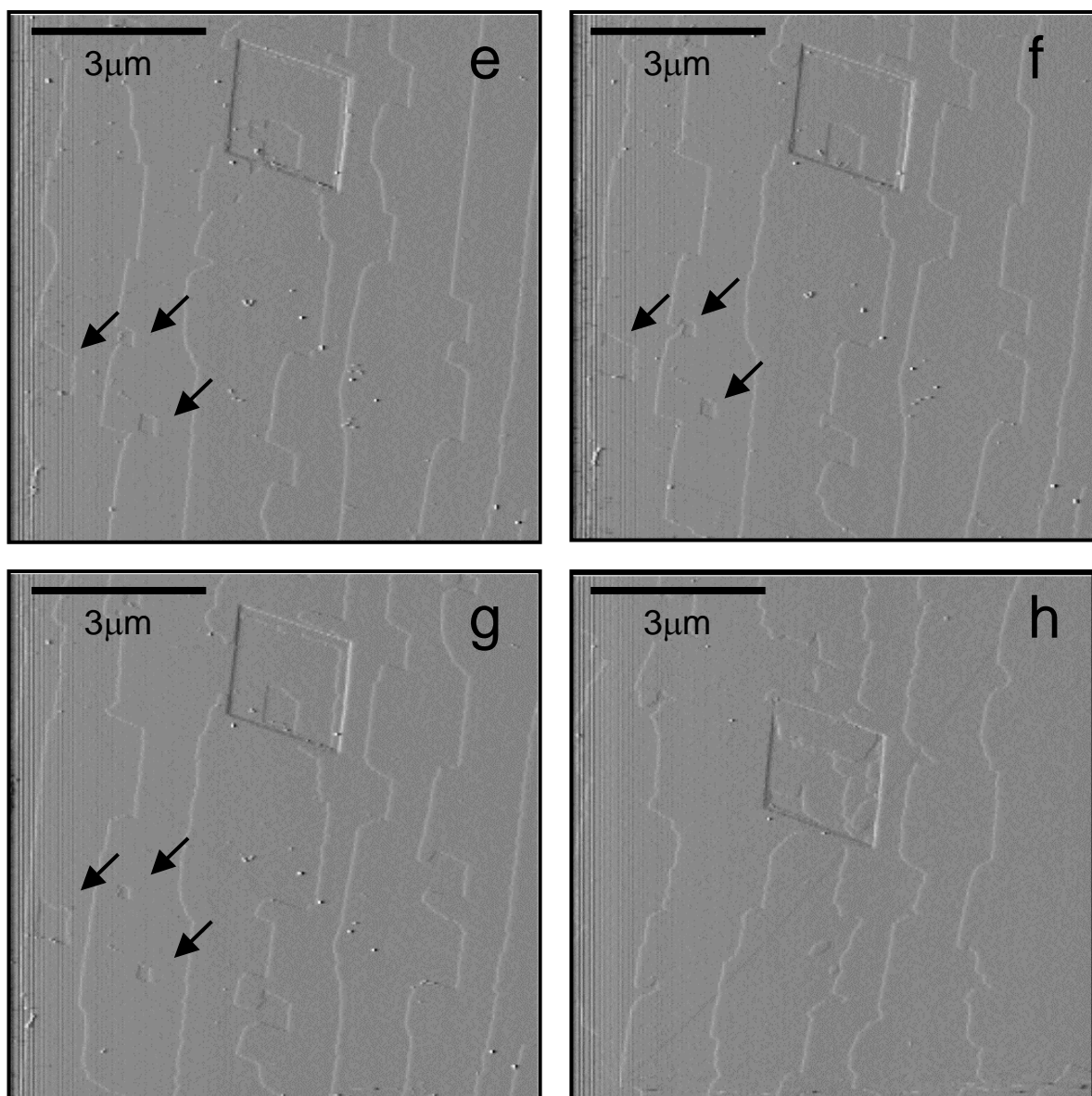


Figura 4.35. Continuación. Cuando los escalones alcanzan una superficie anteriormente ocupadas por pozos, estos la evitan y la rodean. Ver flechas.

La comparación entre la imagen inicial 4.35a y 4.35g revela la semejanza existente entre ambas imágenes (figura 4.36).

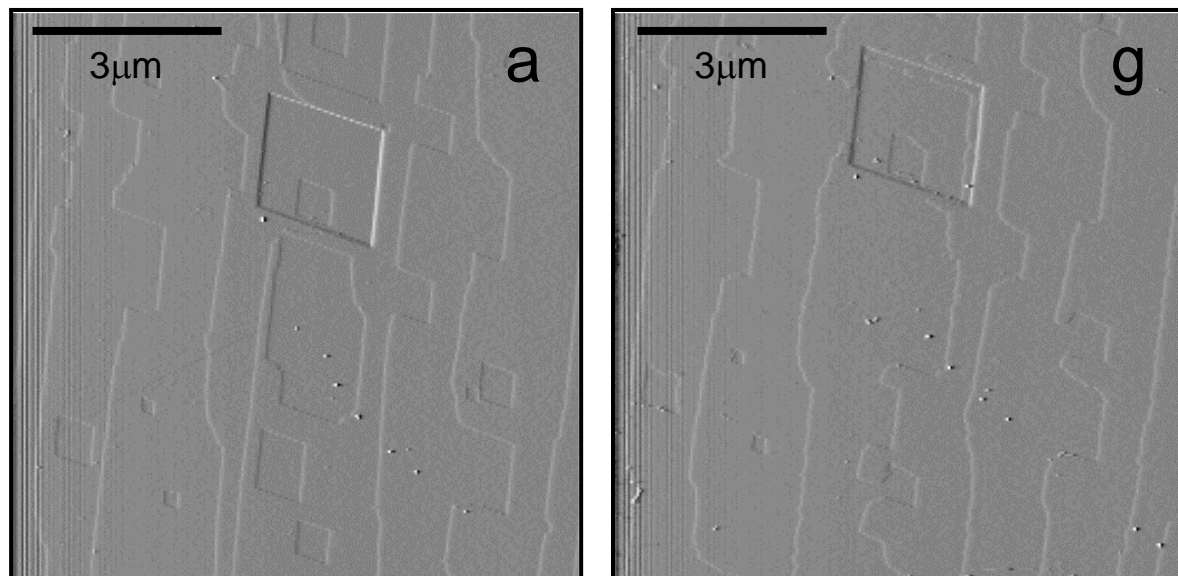


Figura 4.36. La comparación entre las imágenes (a) y (g) refleja un enorme parecido.

Solución 3

En los experimentos que a continuación se describen, la concentración de manganeso presente en la solución es cinco veces mayor que en la existente en el primer experimento y el doble que en el segundo. Este nuevo incremento en la concentración de manganeso determina, en gran medida, el comportamiento futuro del proceso de crecimiento.

La figura 4.37. muestra la evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en contacto con una solución acuosa cuya composición aparece en la tabla 4.XIII y 4.XVI.

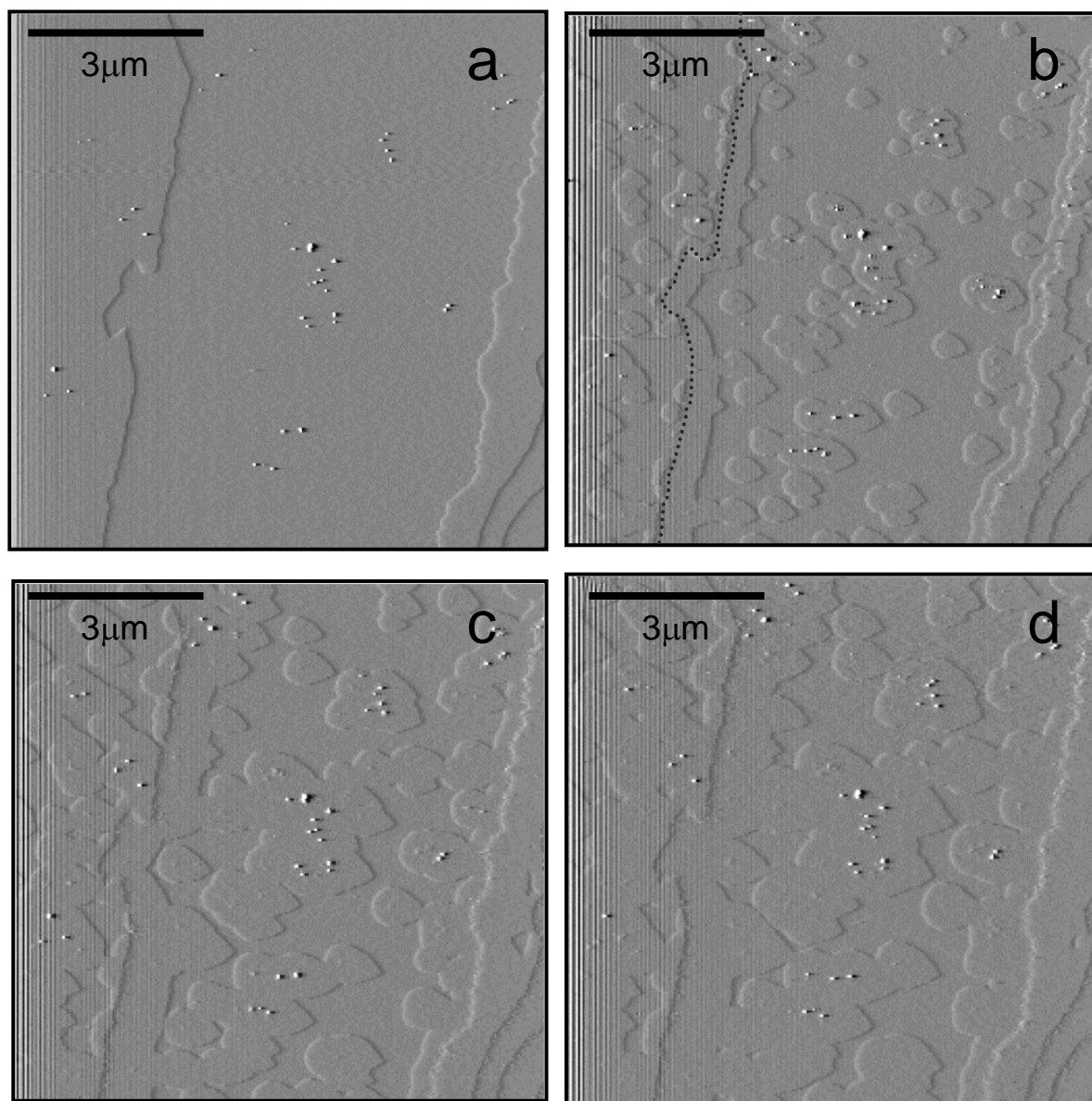


Figura 4.37. La secuencia de crecimiento de la figura se obtuvo tras inyectar una solución acuosa sobresaturada en calcita ($\beta = 5$) y $[\text{Mn}] = 0,05 \text{ mmol/L}$. El crecimiento sobre el sustrato se produce mediante avance rápido de los escalones y por nucleación bidimensional. Los núcleos crecen muy rápidamente y cubren rápidamente la superficie adoptando formas redondeadas. Al igual que los escalones no invaden superficies formadas durante el crecimiento previo, los núcleos correspondientes al primer evento de nucleación tampoco ocurre sobre estas superficies sino en la original. La línea puntuada separa estas dos regiones.

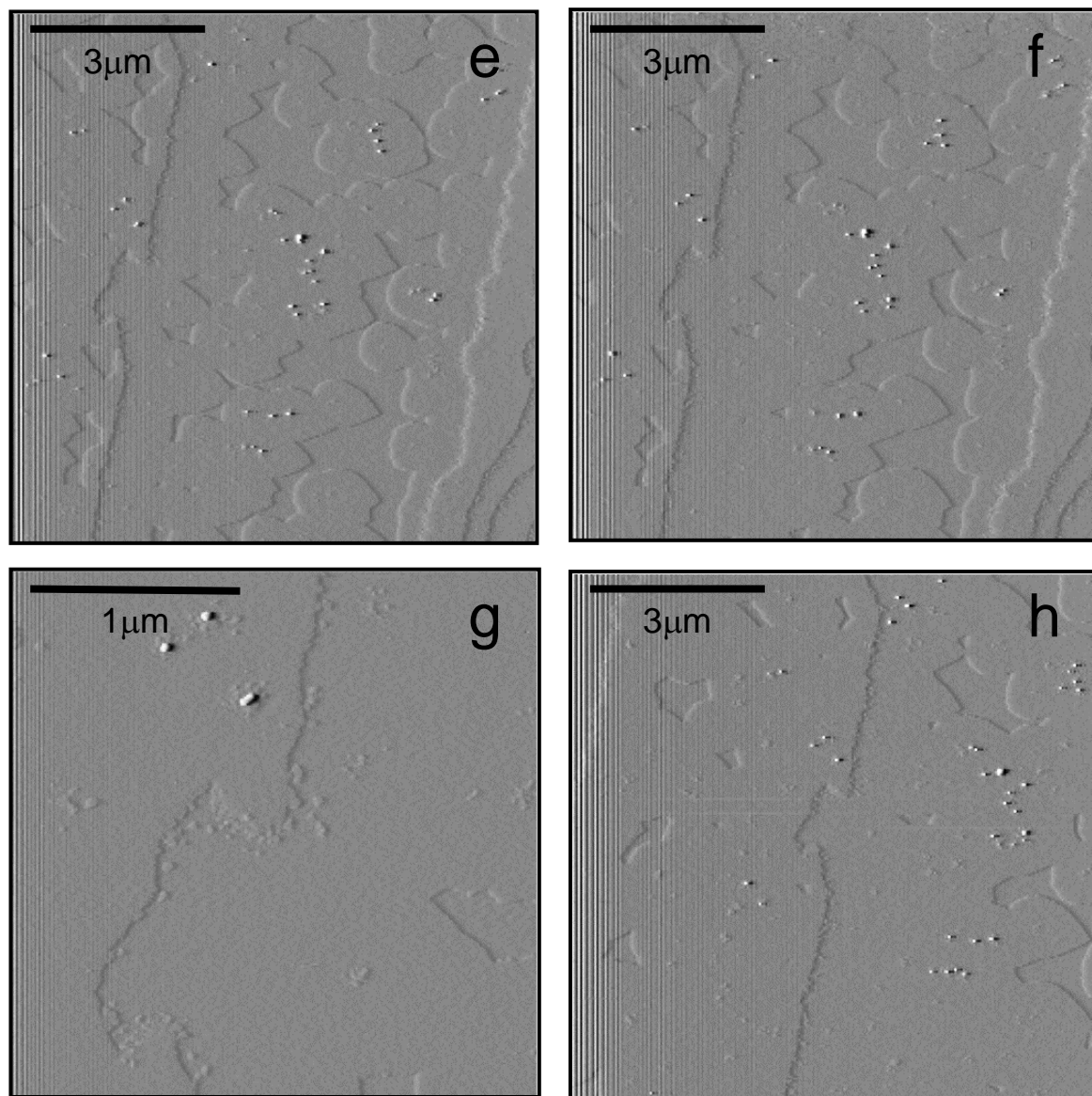


Figura 4.37. Continuación. Después de cubrir casi por completo la superficie ocurre un segundo evento de nucleación que tiene lugar próximo a los bordes de los escalones. Estos núcleos son mucho más pequeños que los primeros.

La primera imagen (4.37a) se obtuvo antes de inyectar la solución acuosa. Tras inyectar la solución de crecimiento se obtuvieron el resto de imágenes. Como puede apreciarse, son dos los mecanismos principales de crecimiento que operan sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. En primer lugar, se observa una rápida expansión de los escalones que además muestran una clara anisotropía en su velocidad de avance. Los escalones que se expanden de izquierda a derecha de la imagen claramente se desplazan a mayor velocidad que aquellos con sentido de avance opuesto. Por otra parte tiene lugar un evento de nucleación bidimensional sobre toda la superficie. Dada su extensión, no puede atribuirse únicamente a la presencia de impurezas adsorbidas en la superficie. Los núcleos formados crecen rápidamente cubriendo en poco tiempo la superficie preexistente. Como en los experimentos anteriormente descritos los núcleos no adoptan formas poligonales sino redondeadas.

En este experimento es posible apreciar nuevamente el control estructural de la superficie de la calcita sobre el fenómeno de crecimiento posterior. En este caso dicho efecto es, si cabe, aún más marcado que en experimentos anteriormente descritos, pues la superficie recién formada no solamente limita la expansión lateral de los escalones sino que además impide que inicialmente la nucleación bidimensional se produzca sobre ella. La línea punteada dibujada sobre la imagen (b) permite apreciar este fenómeno. Esta línea separa una región donde la nucleación se produce profusamente (a la izquierda) de otra donde la formación de núcleos no tiene lugar. Esta última superficie se ha formado inmediatamente después de haber inyectado la solución. La región de la derecha exhibe un comportamiento idéntico. Esta constricción provoca la repetición de la imagen original.

Este fenómeno de nucleación diferencial es evidente cuando se observa la imagen de altura correspondiente a la imagen c (figura 4.38).

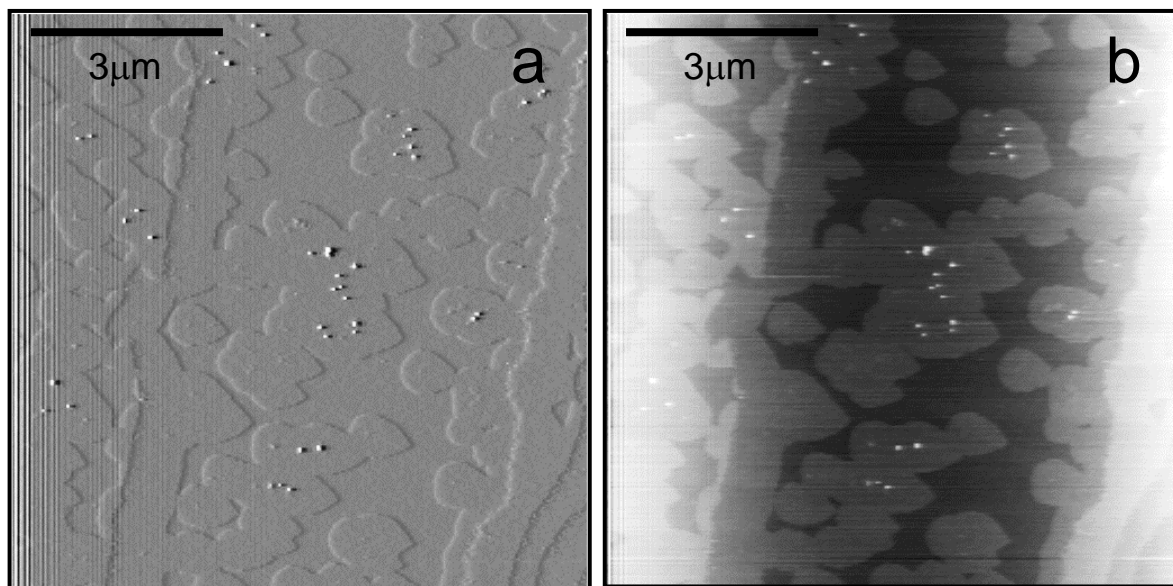


Figura 4.38. En la imagen de altura (b) se aprecia muy bien la línea que divide la zona donde la nucleación tiene lugar de aquella que inhibe el desarrollo de núcleos.

El avance de los escalones y la rápida expansión de los núcleos provocan que la superficie original se cubra rápidamente. A partir de este momento el proceso de crecimiento parece llegar a un punto muerto, pues apenas se observa avance de los escalones ni expansión los primeros núcleos. Es decir, la superficie parece “congelarse”. Sin embargo, después de unos instantes es posible observar la formación de unos núcleos diminutos. Estos no se distribuyen homogéneamente sobre toda la superficie sino preferentemente muy próximos a los bordes de los escalones. La imagen 4.37.g muestra un detalle de estos núcleos y su distribución.

La siguiente secuencia de crecimiento (figura 4.39) obtenida empleando las mismas concentraciones de reactivos muestra más detalladamente la formación y el aspecto de esta segunda generación de estos núcleos.

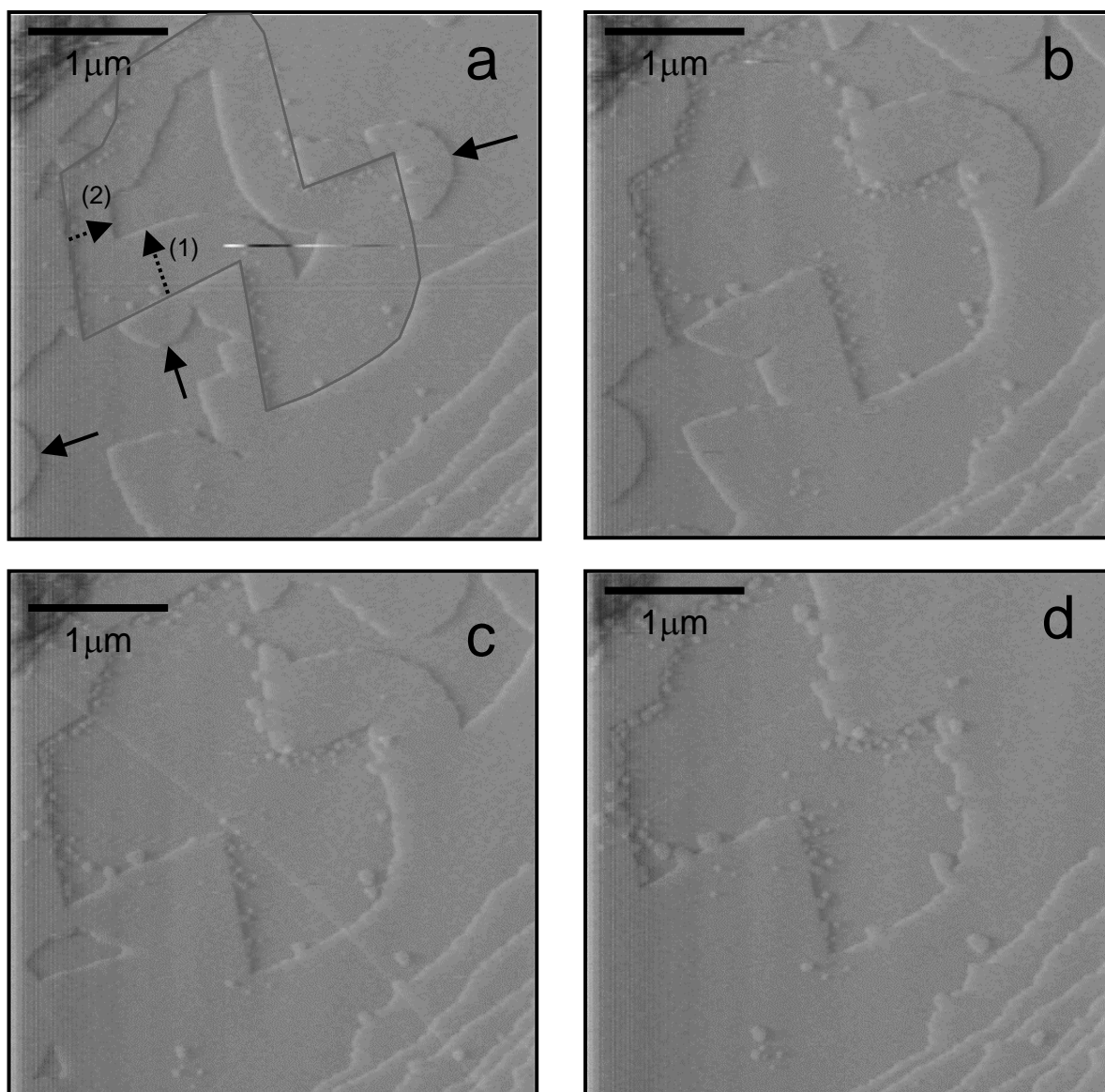


Figura 4.39. Evolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ en contacto con una solución acuosa sobresaturada en calcita ($\beta = 5$) y $[\text{Mn}] = 0,05 \text{ mmol/L}$. Ver explicación en el texto.

Desgraciadamente no se dispone de la imagen correspondiente a la topografía de la superficie original, es decir aquella que recoge cómo era la topografía del sustrato inmediatamente antes de inyectar la solución de crecimiento. Sin embargo, si se acepta como válida la afirmación de que la evolución seguida por las distintas superficies en los experimentos antes descritos está fuertemente condicionada por la topografía de la superficie original, entonces resultaría posible “reconstruir” con gran precisión su aspecto. Puesto que durante el crecimiento los escalones tienden a adoptar la morfología previa debido al efecto “plantilla”, la topografía original no debió ser muy diferente a la de la última imagen tomada (4.39d) (en la que el avance de escalones se ha frenado completamente) excepto, claro está en los núcleos bidimensionales que obviamente no podrían estar presentes en el sustrato original (ver línea discontinua en la imagen (a)).

La evolución sufrida por la superficie se puede resumir de la siguiente manera: a partir de esta premisa resulta más sencillo entender la evolución sufrida por la superficie y correlacionar correctamente cada rasgo topográfico surgido durante el experimento con un evento de crecimiento diferente. Tras inyectar la solución se produce el crecimiento rápido sobre el sustrato debido a la alta velocidad de avance de los escalones. Ello provoca el relleno del pozo de disolución (flechas discontinuas 1 y 2. Su longitud es proporcional a la velocidad de avance de los escalones). También se aprecia la formación y el rápido crecimiento de núcleos bidimensionales (flechas negras) que coalescen con los escalones hasta cubrir el sustrato original. Como en el experimento descrito con anterioridad, paralelamente a este proceso principal de crecimiento, tiene lugar un evento diferente de nucleación bidimensional. Estos núcleos son mucho más pequeños y se forman preferentemente en las proximidades de la línea de sutura entre la superficie original y la generada durante el experimento. Además, siempre se forman en la nueva superficie y nunca sobre el sustrato original.

Un examen detallado de las imágenes permite distinguir dos poblaciones diferentes de núcleos “pequeños”. El primer grupo de núcleos presenta una

densidad de nucleación muy elevada. Los núcleos son de tamaño muy pequeño y se sitúan invariablemente sobre superficies formadas por el avance de los escalones más rápidos. El segundo tipo de núcleos presenta una menor densidad de nucleación, son más grandes y se forman preferentemente sobre la superficie generadas por el avance de los escalones más lentos.

Esta secuencia resulta realmente curiosa e interesante por presentar una gran variedad de situaciones diferentes: 1º expansión lateral muy rápida de determinados escalones, 2º cese de crecimiento de otros escalones y 3º un evento de nucleación seguido de otros dos. ¡y todos estos procesos se desarrollan casi simultáneamente!

4.3.- Discusión

Todos los fenómenos descritos en el apartado 4.2. pueden explicarse adecuadamente si se tienen en cuenta tanto factores de tipo cristalquímico y estructural como termodinámicos y cinéticos. La discusión desarrollada en el apartado de disolución y crecimiento de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita (apartado 4.3.1), en el que se justifica el comportamiento observado en los experimentos de AFM a partir de consideraciones puramente estructurales y cristalquímicas, será la base necesaria para comprender en gran medida el efecto de las diferentes impurezas añadidas a la solución de crecimiento. Sin embargo, las líneas maestras trazadas en este primer apartado (estructura y distribución de energías) deben complementarse con las propiedades exclusivas de cada una de las soluciones acuosas empleadas. Por ello, a las restricciones impuestas por la superficie de la calcita sobre los procesos de crecimiento hay que unir la termodinámica de cada una de las soluciones sólidas consideradas y, por supuesto, la cinética de la reacción que conduce a la formación de dichas fases.

En la exposición de este apartado se ha optado por discutir los resultados del efecto de los distintos cationes sobre el crecimiento en un sustrato de calcita por separado, intentando justificar cada fenómeno observado sin tener en cuenta resultados obtenidos posteriormente en otros sistemas. La exposición de los distintos apartados refleja pues el orden secuencial seguido en la experimentación. De esta manera, algunos de los problemas expuestos encontrarán solución en los resultados obtenidos en otros sistemas estudiados con posterioridad.

En este apartado se tratará no solo de dar explicación a cada uno de los fenómenos descritos en el apartado 4.2. Además, se intentará integrar todas las observaciones en un modelo nuevo sobre el efecto de las impurezas sobre el crecimiento cristalino sobre un sustrato previo de calcita. Como consecuencia,

alguno de los modelos propuestos se verá matizado o incluso puesto en entredicho. En el capítulo 6, se expondrá con más detalle este aspecto.

4.3.1- Disolución y crecimiento de calcita

Según las teorías de disolución y crecimiento cristalino, independientemente de la simetría que posea el cristal, la disolución producida por el desmantelamiento de unidades de crecimiento resulta siempre energéticamente más favorable en los escalones que sobre las terrazas de la superficie. Sin embargo, tal afirmación sólo es válida si se considera que la estructura real del cristal es perfecta. Los defectos estructurales que afloran en la superficie justifican la aparición en la misma de los dos tipos de pozos de disolución: los pozos someros pueden relacionarse con defectos puntuales, mientras que los pozos profundos se asocian con la emergencia de dislocaciones. En el caso de los pozos profundos es posible relacionar la forma de los pozos de disolución con la inclinación de las dislocaciones con respecto a la superficie (Sangwal, 1987), ya que la línea que conecta el centro de la base del pozo y su vértice es siempre tangente a la línea de dislocación. Por tanto, los pozos de disolución que son simétricos corresponden a dislocaciones perpendiculares a la superficie, mientras que los pozos asimétricos se deben a las dislocaciones que emergen oblicuamente a la superficie.

En el caso de la disolución de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita, el modelo de la Cadena de Enlace Periódico o PBC (“Periodic Bond Chain”) de Hartman y Perdok (1955) permite explicar satisfactoriamente la orientación de los escalones de crecimiento y disolución. Las PBCs vienen definidas por la conexión continua a lo largo de la estructura de los enlaces más fuertes, esto es, aquellos que corresponden a la primera esfera de coordinación de los átomos. La estructura de la calcita contiene tres familias de PBCs no equivalentes orientadas a lo largo de las direcciones $\langle\bar{4}41\rangle$, $\langle 2\bar{2}1\rangle$ y $\langle 010\rangle$ (Heijnen, 1985). Estas PBCs son además paralelas a la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. Ya que existen dos familias de PBCs $\langle\bar{4}41\rangle$ simétricamente equivalentes pero no paralelas entre sí es posible identificar

cuatro direcciones de PBCs diferentes (figura 4.40). Puesto que estas direcciones son las que poseen enlaces más fuertes, la energía necesaria para romper dichos enlaces es muy elevada y por tanto, la disolución se producirá paralelamente a las PBCs. En la calcita, las PBCs paralelas a $\langle \bar{4}41 \rangle$ poseen enlaces relativamente rectos. Sin embargo, las PBCs paralelas a las direcciones $\langle 2\bar{2}1 \rangle$ y $\langle 010 \rangle$ adoptan formas en zigzag. Ello determinará una mayor rugosidad de los escalones paralelos a estas últimas PBCs, y por tanto, una mayor velocidad de disolución que en el caso de los escalones paralelos a las PBCs rectas. Los pozos de disolución en la calcita estarán limitados, por consiguiente, por las direcciones $\langle \bar{4}41 \rangle$. Ello explica su morfología romboédrica típica.

La explicación de la anisotropía observada en las velocidades de disolución requiere también un análisis combinado de la estructura y de la energía de fijación sobre determinadas superficies. La orientación de los escalones en relación con los elementos de simetría de una cara cristalina puede controlar en gran medida las características de crecimiento y la disolución. Así, la presencia de un plano de reflexión perpendicular a la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita condiciona que determinadas direcciones paralelas a $\langle \bar{4}41 \rangle$ sean estructuralmente idénticas entre sí. Sin embargo, no existen elementos de simetría que relacionen escalones paralelos a una dirección $\langle \bar{4}41 \rangle$ pero con sentido de avance contrario. En el modelo estructural propuesto por Staudt y Reeder (1994) se pueden distinguir dos tipos de escalones diferentes. Los que poseen rincones de crecimiento abiertos, representados por el símbolo +, $[48\bar{1}]_+$ y $[\bar{4}41]_+$ y los que son paralelos a estos pero con sentido de avance contrario, con rincones más pequeños representados por el símbolo -, esto es, $[48\bar{1}]_-$ y $[\bar{4}41]_-$ (figura 4.41).

Sin embargo, el análisis estructural no explica por sí solo la cinética del proceso de disolución. Una comprensión completa de la anisotropía en la disolución, requiere un análisis de las energías de adsorción de las superficies de la calcita. Mediante simulaciones de dinámica molecular, Leeuw y Parker (1999) han estimado la estabilidad de los distintos escalones en contacto con distintos

medios. Estos cálculos de dinámica molecular están basados en el modelo de Born (1954), donde se asume que los iones que forman el cristal interactúan entre sí *via* fuerzas electrostáticas de largo y corto rango, incluyendo las repulsiones y las atracciones de van der Waals producidas entre nubes electrónicas vecinas. Los resultados de Leeuw y Parker indican que los escalones con rincones más abiertos son menos estables que los escalones con rincones pequeños, tanto en vacío como en contacto con agua. Puesto que las superficies inestables son las más reactivas, la disolución ocurrirá preferentemente en el escalón con rincones más abiertos. Estos resultados son consistentes con las observaciones experimentales.

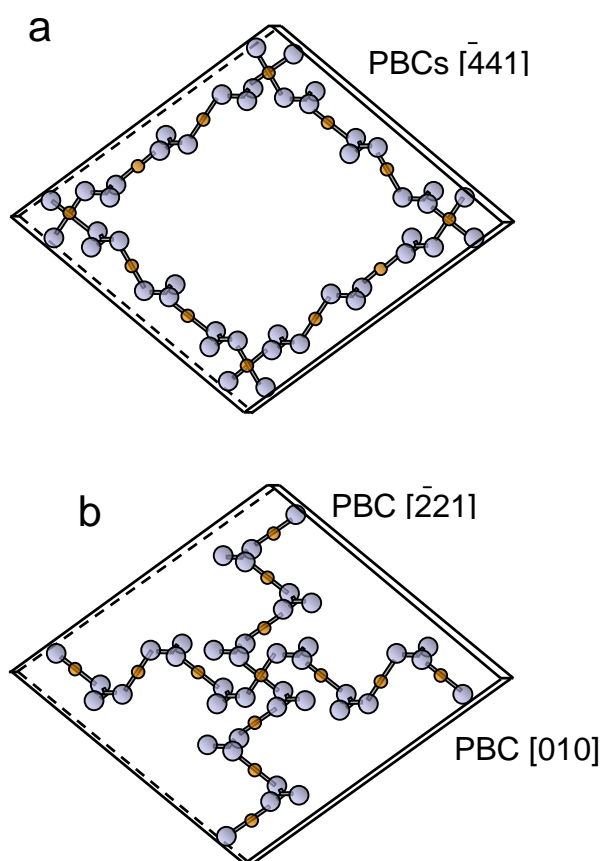


Figura 4.40. La capa elemental de crecimiento $(10\bar{1}4)$ de 3 Å de espesor muestra (a) las dos PBCs $\langle 441 \rangle$ no paralelas que definen los bordes del romboedro $\{10\bar{1}4\}$ y (b) los PBCs $\langle 221 \rangle$ y $\langle 010 \rangle$ que son paralelos a la diagonal corta y larga del romboedro, respectivamente.

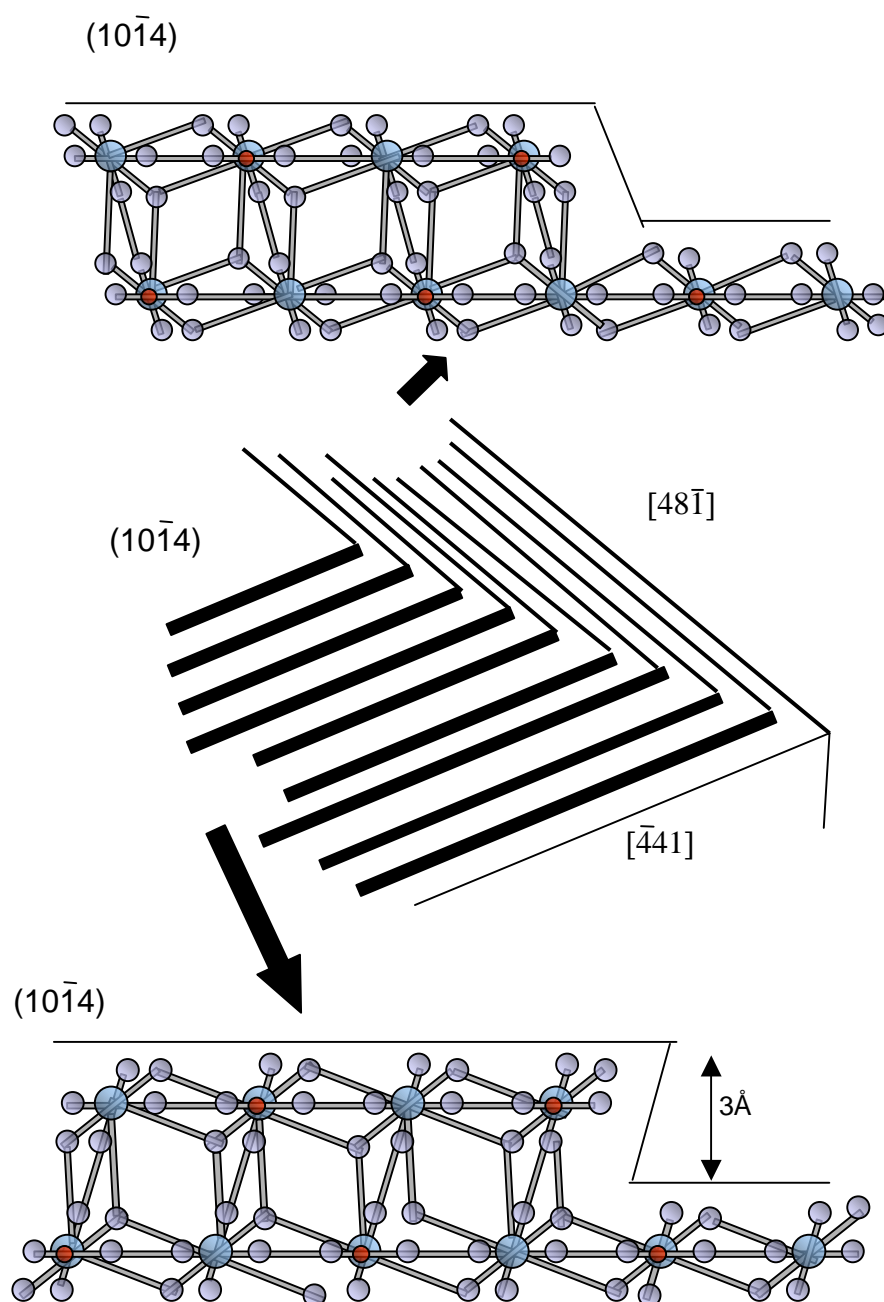


Figura 4.41. Estructuras idealizadas de los principales escalones de crecimiento no equivalentes de la superficie $(10\bar{1}4)$ de la calcita. Los átomos de Ca, O y C están representados por esferas de color azul, violeta y rojo, respectivamente. El tamaño de los átomos no está a escala y los enlaces están representados como bastoncillos.

Para justificar determinados aspectos del fenómeno de crecimiento, deben utilizarse argumentos similares a los empleados para explicar la disolución. Aparte de la estructura de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita y la distribución anisótropa de las energías de fijación, se debe considerar, además, la composición de la solución a partir de la que crece el cristal.

La rugosidad de una cara viene determinada por el número de PBCs paralelas a la misma. La cara $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita contiene 3 familias de PBCs diferentes y por tanto se trata de una cara plana. Según las teorías de crecimiento cristalino, las caras planas pueden crecer debido al avance lateral de las capas. Puesto que la fijación de las unidades de crecimiento se ve energéticamente favorecida en las posiciones de rincón existentes a lo largo de los escalones, la nucleación de nuevas capas de crecimiento es un fenómeno mucho menos frecuente que su migración lateral, al menos bajo condiciones de baja sobresaturación (Sunagawa, 1987). Como resultado, la velocidad de avance lateral es mucho mayor que la velocidad de crecimiento normal a la cara.

Al igual que en el proceso de disolución, la existencia de escalones relativamente rectos paralelos a las direcciones de las PBCs se debe a que las energías de fijación a lo largo de las direcciones de los mismos son máximas. Por otra parte, la distribución anisótropa de dichas energías determina una anisotropía en las velocidades de crecimiento. Los escalones más inestables son los más reactivos, tanto en el proceso de disolución como en el de crecimiento. Ello justifica que las direcciones con altas velocidades de crecimiento coincidan con aquellas que se disuelven más rápidamente.

Por último, la baja sobresaturación de las soluciones empleadas en este trabajo ($\beta=5$) justifica la ausencia de otros mecanismos de crecimiento como son la nucleación bidimensional y el crecimiento continuo sobre la calcita (Sunawaga, 1987).

4.3.2- Sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Los rasgos microtopográficos observados en las distintas secuencias de crecimiento descritas en el apartado 4.2.3.2. revelan la interrelación entre la estructura de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita y la presencia de bario en la solución a partir de la cual se produce el crecimiento. Los rasgos más evidentes (aparte de la fuerte anisotropía de los escalones de crecimiento, cuya justificación es desarrollada en el apartado 4.3.1. y perfectamente extensible al resto de los experimentos) son el desarrollo de bordes dendríticos o aserrados, y el incremento del grosor de determinados escalones durante su avance.

Según Reeder (1996), la no-equivalencia de los escalones de crecimiento no solamente explica convincentemente la anisotropía en la velocidad de avance de los escalones, sino que además se presenta como la principal razón de la incorporación diferencial de elementos traza en la estructura de la calcita: los cationes mayores que el calcio, como el bario y el estroncio, tienden a incorporarse con mayor frecuencia en los escalones que poseen rincones más abiertos ($[48\bar{1}]_+$ y $[\bar{4}41]_+$), mientras que los cationes de menor tamaño que el calcio, como son manganeso, magnesio, cobalto y cadmio, tienden, por el contrario, a incorporarse de manera preferencial en los escalones con rincones más pequeños ($[48\bar{1}]_-$ y $[\bar{4}41]_-$).

Para comprender el modo en que los distintos cationes se incorporan en la superficie $\{10\bar{1}4\}$ es necesario considerar la influencia que tiene la adsorción de impurezas sobre el comportamiento del crecimiento cristalino, en concreto sobre la velocidad de avance de los escalones. Esta influencia puede explicarse a partir de la teoría microscópica de incorporación de impurezas. De acuerdo con Sangwal (1993, 1996), el comportamiento de la adsorción de impurezas depende de manera crítica tanto de la concentración de impurezas como del número de sitios disponibles en la superficie. El número de posiciones disponibles, $n_{\text{disponibles}}$, en una superficie de tipo F de un cristal que muestre los mismos rasgos

microtopográficos (esto es, densidad de escalones y rincones) es constante. Por el contrario, el número de rincones ocupados por las impurezas, n_{ocupados} , depende de su concentración. La relación $\theta = n_{\text{ocupados}}/n_{\text{disponibles}}$ indica el grado de ocupación de las posiciones de adsorción sobre la superficie. Cuando la concentración de impurezas es muy baja, esto es, $\theta \ll 1$, su adsorción en lugares específicos conduce a la fijación de los bordes de los escalones y, por tanto, una reducción de la velocidad de avance. Algunos autores (Teng et al., 1999) han observado este fenómeno en el crecimiento de calcita en presencia de cantidades traza de cationes divalentes. En este régimen, un incremento en la concentración de impurezas produciría una disminución de la velocidad de avance de los escalones. Un incremento aún mayor de la concentración de la impureza en el medio de crecimiento, podría aumentar el valor de θ hasta hacerlo mayor que la unidad, y este exceso de impurezas en el medio puede producir la formación de agregados o precipitados sobre la superficie cristalina. Bajo estas condiciones, resulta posible la formación de una lámina epitaxial similar estructuralmente a la superficie original.

Resulta evidente que el comportamiento de incorporación de impurezas descrito arriba dependerá en gran medida del estado de sobresaturación con respecto a las soluciones sólidas que pueden formarse sobre la superficie. Como se ha discutido ampliamente en el apartado 3.2, en el sistema $(\text{Ca},\text{Ba})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ tanto la estructura tipo calcita como la estructura tipo aragonito pueden incorporar el bario presente en la solución acuosa, si bien la calcita puede incorporar, en principio (ver discusión de esta sistema en el apartado 3.2), pequeñas cantidades de bario, mientras que la witherita es capaz de incorporar solamente pequeñas cantidades de calcio. En los cálculos de sobresaturación realizados en este trabajo se ha asumido que:

- (1) Las soluciones sólidas $(\text{Ba},\text{Ca})\text{CO}_3$ romboédrica y $(\text{Ba},\text{Ca})\text{CO}_3$ ortorrómbica presentan las características termodinámicas descritas en el apartado 3.2, en las composiciones próximas a los miembros extremos de las soluciones sólidas.

- (2) El miembro BaCO_3 con estructura calcita efectivamente existe, y tiene las propiedades termodinámicas descritas en el apartado 3.2. (tabla3.II).

En figura 4.42, las curvas $\log \Sigma \Pi_{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3)_{\text{sat}}}$ muestran la variación de la sobresaturación de las distintas soluciones con respecto a cualquier miembro de la solución sólida en los rangos de composición $0 < X_{\text{BaCO}_3} < 0,1$ y $0,9 < X_{\text{BaCO}_3} < 1$. Como se desprende de las figuras, una mayor concentración de bario presente en la solución provoca un incremento de la sobresaturación con respecto tanto a las estructuras de tipo calcita y aragonito. Para sólidos ricos en calcita, la sobresaturación apenas es dependiente de la estructura del sólido. Por lo tanto, los valores de sobresaturación con respecto al aragonito y la calcita serán similares. Por el contrario, cuando se consideran los sólidos ricos en bario, la sobresaturación con respecto a la estructura tipo aragonito es mucho mayor que la sobresaturación con respecto a la estructura tipo calcita. Estos cálculos demuestran que la formación de una solución sólida $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ ortorrómbica se ve termodinámicamente favorecida.

Las observaciones de AFM revelan que los escalones $[\bar{4}41]_+$, $[48\bar{1}]_+$ y $[010]_+$ que crecen a partir de soluciones Ca-Ba- CO_3 son siempre los más rápidos, en lógica concordancia con el comportamiento de crecimiento anisótropo descrito para la calcita pura (apartado 4.2.2.). Además, los rasgos microtopográficos que se han observado en los experimentos de AFM parecen ajustarse bastante bien al modelo microscópico de incorporación de impurezas arriba descrito, lo que permite explicar los datos cinéticos obtenidos. Cuando la concentración de bario en la solución es relativamente baja ($[\text{Ba}] = 0,4 \text{ mmol/L}$), la velocidad de avance se ve modificada substancialmente, pues probablemente los cationes Ba^{2+} se incorporen en posiciones específicas a lo largo de los escalones y los inmoviliza. Dicha inmovilización se traduce en una fuerte reducción de la velocidad de avance de los escalones en comparación con la calcita pura. Para soluciones que contienen mayores cantidades de bario ($[\text{Ba}] = 1,6 \text{ mmol/L}$ y $[\text{Ba}] = 4 \text{ mmol/L}$) la inmovilización de los escalones es un estado de transición. Una vez saturados las

posiciones de adsorción, los escalones comienzan a crecer según un mecanismo diferente y se produce una aceleración en la migración de escalones. En este nuevo régimen, la velocidad de avance de los escalones se relaciona directamente con la concentración de bario. Estos escalones son aproximadamente $1,6 \text{ \AA}$ más altos que los escalones “normales” de calcita (3 \AA). Además, como quedo ampliamente expuesto en el apartado 4.2.3.2, cuando la concentración de bario en la solución es mayor ($[\text{Ba}] = 4 \text{ mmol/L}$) se produce un evento de nucleación heterogénea sobre la superficie. Ahora bien ¿cuál es la naturaleza de estos núcleos y escalones?. Las medidas realizadas tanto en los escalones como en los núcleos indican que una incorporación de bario únicamente en las posiciones cristalográficas de la calcita no justificarían en absoluto una diferencia tan marcada entre los escalones nuevos y los de la calcita normal. Tal como se menciona arriba, la sobresaturación de la solución con respecto a una estructura tipo aragonito que contiene bario es mucho mayor que para una estructura tipo calcita (de tal manera que para concentraciones muy elevadas de Ba la sobresaturación debería ser suficiente para provocar la nucleación heterogénea de una fase rica en Ba con estructura tipo aragonito). Una posible interpretación sería la nucleación heterogénea de un sólido $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ con estructura ortorrómbica, preferentemente en continuidad con los bordes de los escalones. Esta nucleación podría verse favorecida por la similitud entre estructuras tipo aragonito (Rao y Rao, 1978). Así, si se considera el plano (110) en la estructura del aragonito, que es morfológicamente el más importante, la distancia interplanar sería de $4,21 \text{ \AA}$ para el aragonito puro y $4,56 \text{ \AA}$ para la witherita pura. Las alturas medidas tanto en escalones como en núcleos ($4,5 \text{ \AA}$) están de acuerdo con estos valores y se podría sugerir la formación de un sólido con una composición próxima a la de la witherita. Otros planos, tales como el (020) o el (010) de la estructura tipo aragonito, muestran también espaciados interplanares similares al del plano $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita. Además, el hecho de que las velocidades de avance de los escalones más gruesos son siempre menores que los de la calcita (aunque la sobresaturación es mucho más elevada) apoyaría la idea de un crecimiento epitaxial de un carbonato ortorrómbico sobre el substrato de calcita, el cual no podría ser tan rápido como el de la calcita.

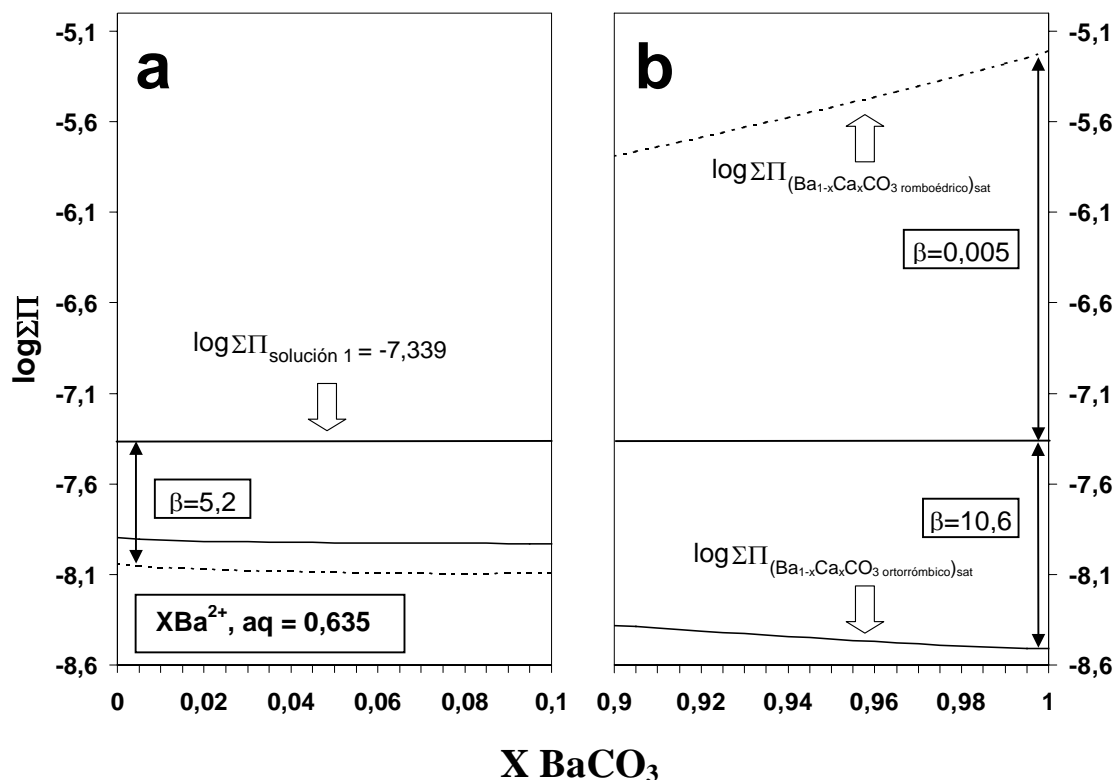


Figura 4.42. Curvas $\log \Sigma \Pi_{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3 \text{ ortorrómbico})\text{sat}}$ y $\log \Sigma \Pi_{(\text{Ba}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3 \text{ romboédrico})\text{sat}}$ correspondientes a las fracciones molares de Ba^{2+} de las soluciones números 1 (figuras a y b), 2 (c, d) y 3 (e, f) (ver tabla 4.II), calculadas para los rangos de composición $0 < X \text{ BaCO}_3 < 0,1$ y $0,9 < X \text{ BaCO}_3 < 1$. La distancia existente entre estas curvas y las respectivas proyecciones de las soluciones, expresadas estas en función del producto de solubilidad total de Lippmann, es proporcional a la sobresaturación.

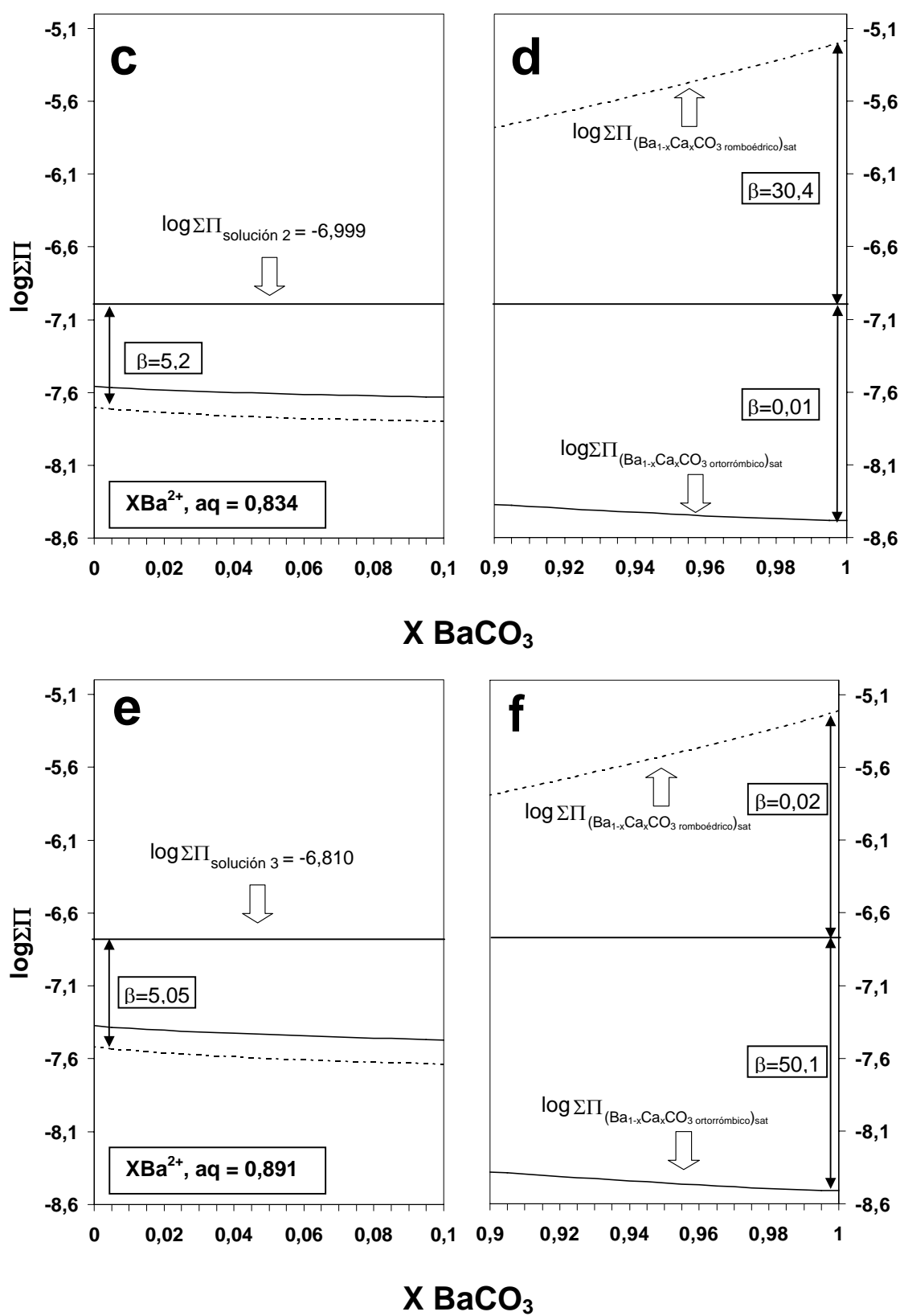


Figura 4.42.Continuación

Otra explicación alternativa sería que los escalones gruesos son, en realidad, escalones de calcita creciendo en continuidad con el sustrato preexistente e incorporando Ba en posiciones de no-red (Pingitore, 1986). El grosor de los escalones sería una consecuencia de la deformación anómala de los planos $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita (no relacionados con la sustitución del bario en las posiciones del calcio en la red). En tal caso, los nuevos escalones formados deberían ser altamente metaestables y más solubles que los escalones “normales” de calcita.

Después del avance a velocidad constante de estos nuevos escalones, se observa una disminución progresiva de la velocidad de avance de los mismos hasta detener su crecimiento, para a continuación disolverse rápidamente (apartado 4.2.3.2). En principio, este fenómeno es difícilmente compatible con la formación de una fase ortorrómbica (y por tanto termodinámicamente estable bajo las concentraciones de reactivos empleadas). Este hecho apoyaría, sin embargo, la segunda alternativa, es decir la formación metaestable de calcita debido a la gran cantidad de Ba incorporado.

Sin embargo, existe una última alternativa: podría ser que el engrosamiento de los escalones se debiera, en realidad, a la nucleación y posterior avance de sales dobles como la baritocalcita, la alstonita, la paralstonita y sobre todo la benstonita. Estas fases podrían crecer en continuidad con los escalones originales. Sin embargo, debido a la ausencia de información de las propiedades fisicoquímicas de estos carbonatos dobles (ver problemática en apartado 3.2), y al hecho de que la técnica de AFM no ofrece información directa ni de la química ni de la cristalografía de las superficies cristalinas, no es posible, por el momento, determinar la naturaleza de los procesos descritos. Además, la justificación que se ha sugerido para un crecimiento epitaxial requiere un estudio detallado de las estructuras implicadas, así como de las relaciones de energías superficiales, que quedan fuera del objetivo de este trabajo. Sin embargo, todas las imágenes de AFM demuestran que la superficie de la calcita no solamente controla la incorporación de cationes durante su crecimiento, sino que además ejerce una

fuerte influencia cuando la condiciones de sobresaturación de la solución posibilitan la formación de otras fases sólidas.

4.3.3- Sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

La figura 4.43 muestra la proyección de las distintas soluciones empleadas en los experimentos de AFM en el diagrama de Roozeboom descrito en el capítulo 3.

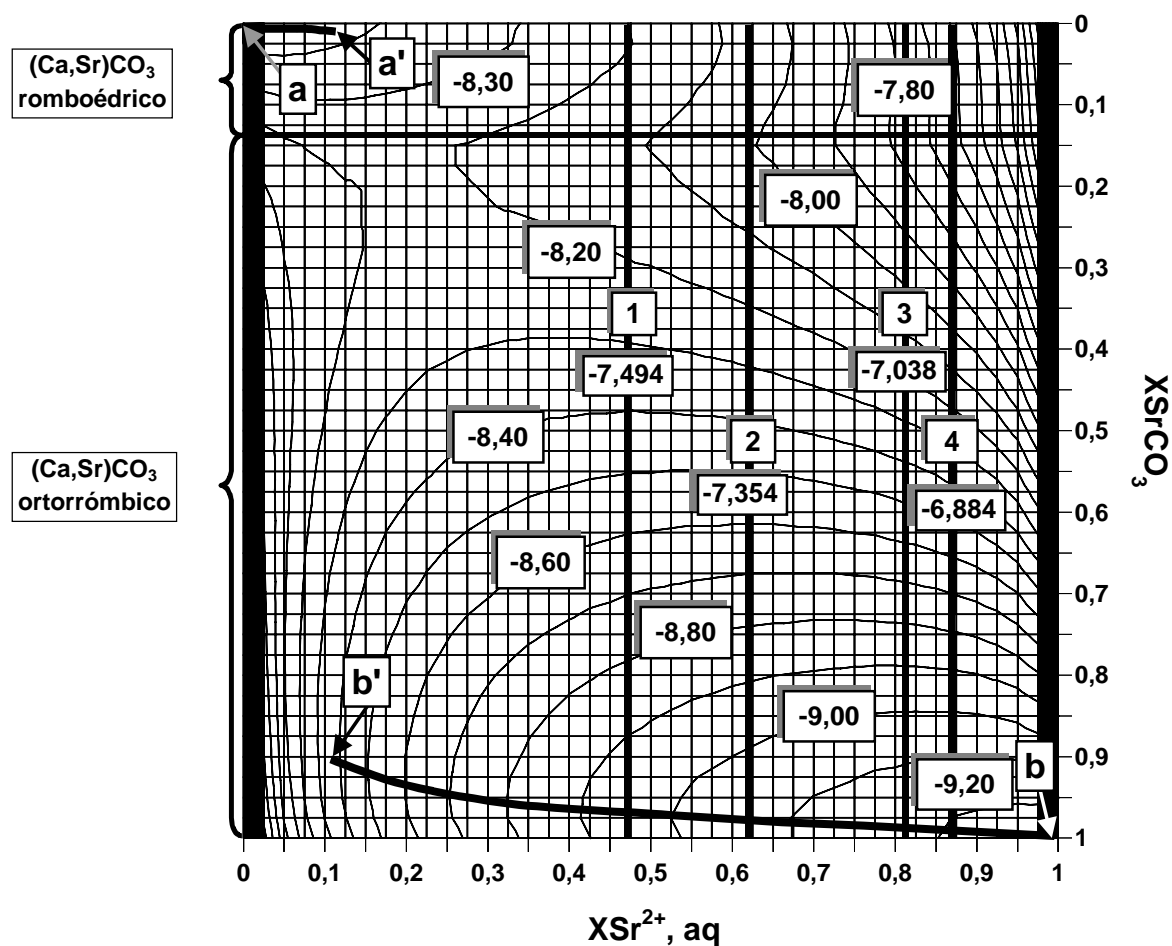


Figura 4.43. Proyección de las distintas soluciones empleadas en los experimentos de AFM en el diagrama $X_{\text{Sr, aq}} - X_{\text{SrCO}_3}$ del sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$.

Como se observa, todas las soluciones se proyectan a la derecha del segmento imaginario que une los puntos $a'-b'$, es decir, en la región donde la fase ortorrómbica resulta más estable. Por tanto, todas las soluciones empleadas están más sobresaturadas con respecto a esta fase que con respecto a la fase romboédrica. Este hecho se aprecia claramente al realizar cortes “topográficos” de la superficie de saturación, paralelos a X_{SrCO_3} y conteniendo cada uno de ellos las soluciones (figura 4.44).

Como es lógico, un incremento significativo de la concentración de Sr^{2+} se traduce en una mayor sobresaturación con respecto a la fase ortorrómbica (siempre, claro está, que la concentración en CO_3^{2-} se mantenga más o menos constante) (ver tabla 4.VII, 4.VIII, 4.IX y 4.X). En el caso de la fase romboédrica, el leve aumento en la concentración de Ca^{2+} se compensa con una pequeña disminución en la concentración de CO_3^{2-} por lo que la sobresaturación de las distintas soluciones con respecto al término extremo de la solución sólida, es decir, la calcita, será $\beta = 5$.

Un análisis separado de las diferentes curvas $\log \Sigma \Pi_{(Sr_{1-x}Ca_xCO_3)_{sat}}$ muestran la variación de la sobresaturación con respecto a cualquier miembro de la solución sólida. Si bien el máximo valor de sobresaturación corresponde a composiciones de la solución sólida próximas a los términos extremos de las soluciones sólidas implicadas, estas posiciones varían dependiendo de la composición de la solución sólida considerada: a medida que la fracción molar de la solución acuosa se aproxima a 1, los máximos de sobresaturación se desplazarán, lógicamente, hacia uno de los términos extremos de la solución sólida, en este caso el $SrCO_3$.

Puesto que las soluciones acuosas empleadas en este trabajo se proyectan en la región del diagrama 4.43 donde la fase ortorrómbica es la más estable (a la derecha de la línea que une los puntos a' y b'), todas ellas estarán más sobresaturadas con respecto a la fase ortorrómbica.

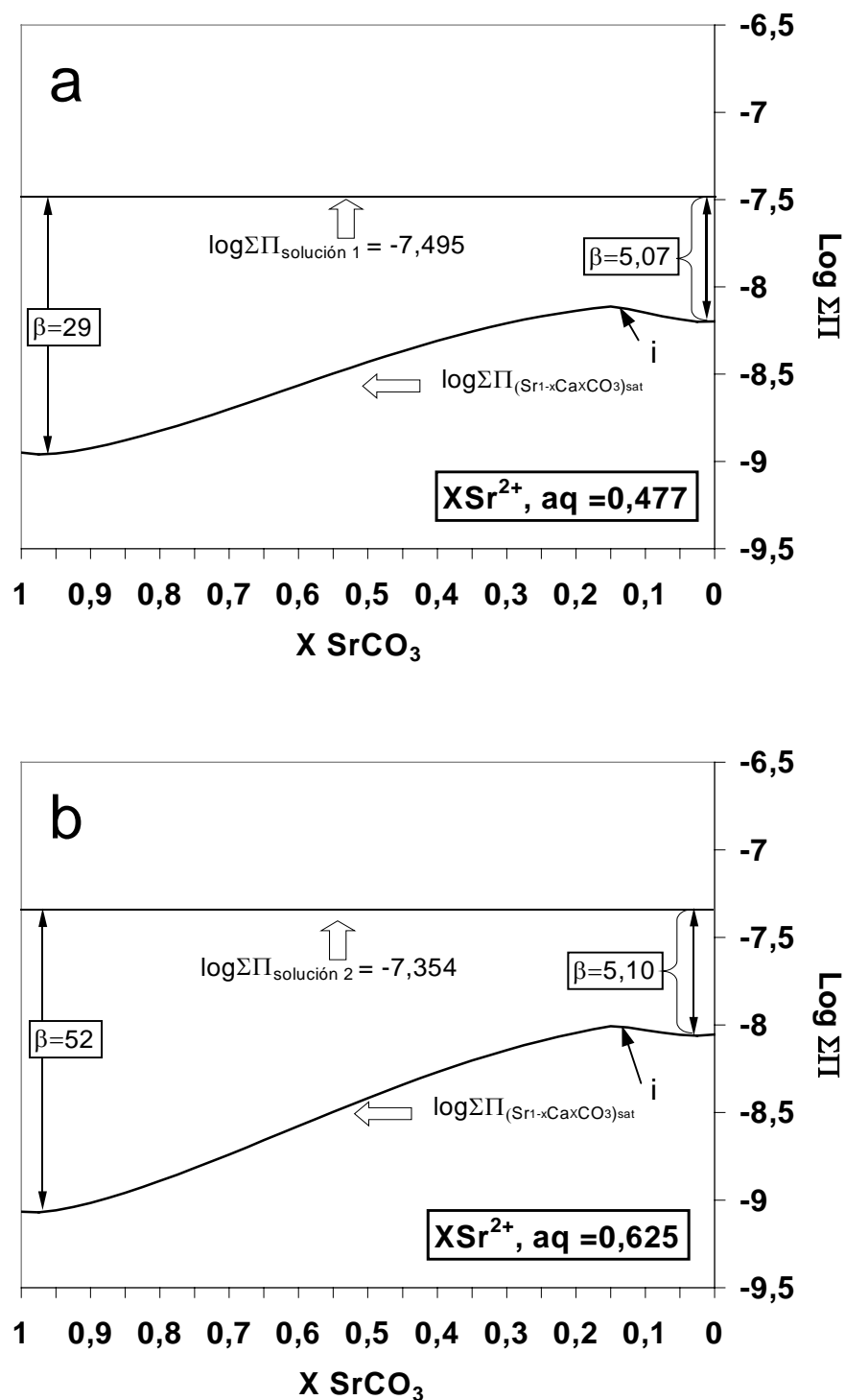


Figura 4.44. La distancia existente entre la curva $\log \Sigma \Pi_{(\text{Sr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{CO}_3)_{\text{sat}}}$ correspondiente a las fracciones molares de Sr^{2+} y $\log \Sigma \Pi_{\text{solución}}$ de las soluciones números 1 (figuras a), 2 (b), 3 (c) y 4 (d) (ver tabla 4.V) es proporcional a la sobresaturación. El punto de inflexión, i, de la curva marca la separación entre la fase romboédrica y ortorrómbica.

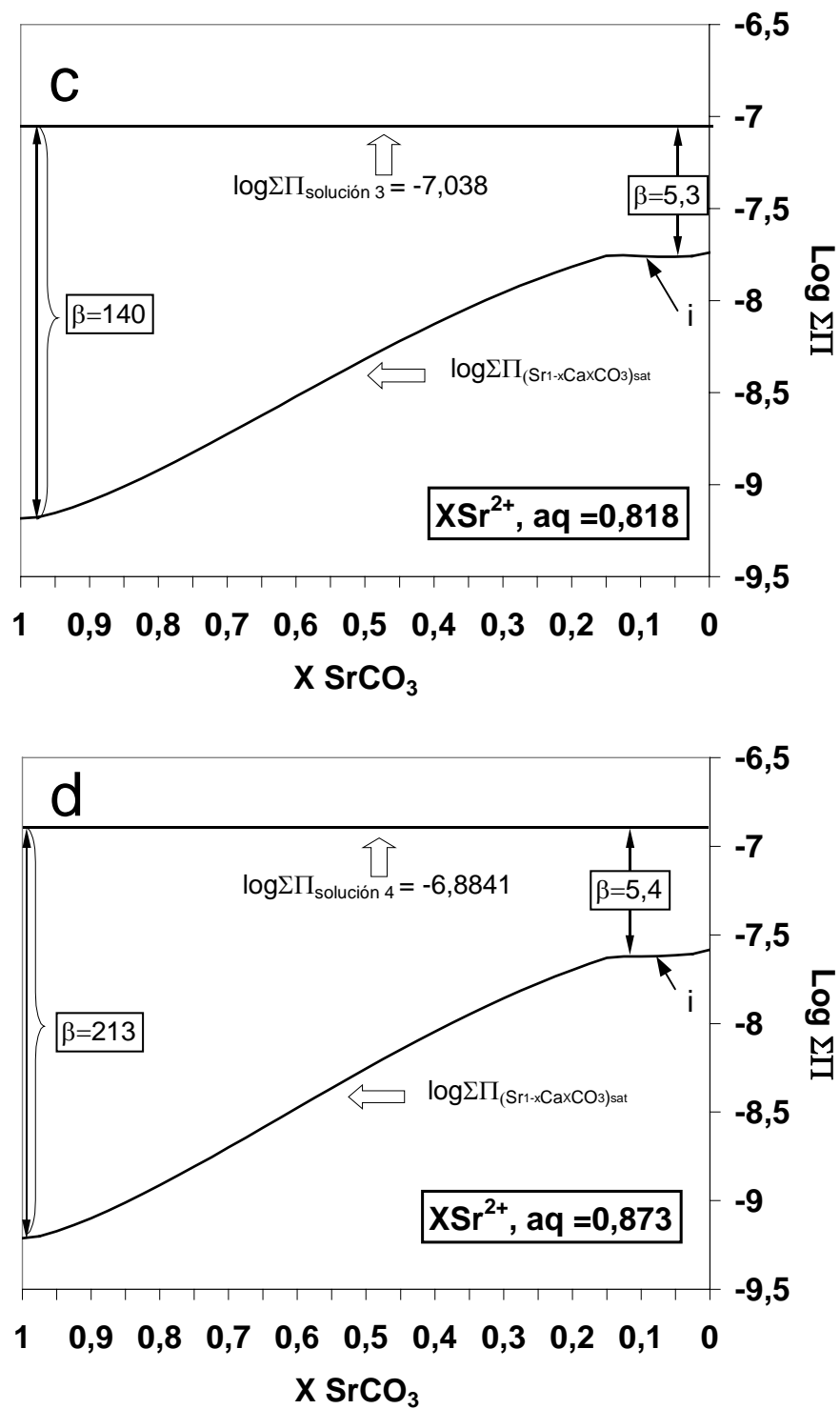


Figura 4.44. Continuación

La pregunta obligada que surge tras el análisis termodinámico de cada una de las soluciones es: ¿porqué, si todas las soluciones acuosas están más sobresaturadas con respecto a la fase ortorrómbica, se produce primero (y a veces únicamente) el crecimiento de la calcita?. Para responder a esta pregunta se debe invocar de nuevo la relación entre la solución y el sustrato sobre el cual se va a producir el crecimiento. Según la teoría clásica de la nucleación, la formación de núcleos termodinámicamente estables sólo puede producirse si la solución de crecimiento supera un valor crítico de sobresaturación, valor que depende, entre otros factores, de la solubilidad de la sustancia que va a nuclear, siendo este valor muy elevado para sustancias débilmente solubles, como los carbonatos estudiados en este trabajo. Si bien la presencia de un sustrato como la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita puede actuar como catalizador de la nucleación, facilitando la formación de una nueva fase, y por tanto rebajar la sobresaturación necesaria para que la nucleación de estroncianita tenga lugar, la barrera energética para la nucleación de esta fase, con una estructura diferente a la de la calcita sigue siendo necesariamente elevada. Por el contrario, la presencia del sustrato de calcita permite que el sistema rebaje inicialmente su energía libre mediante el crecimiento metaestable de calcita, lo que favorece el crecimiento de esta fase.

En los experimentos realizados a partir de soluciones relativamente poco concentradas en estroncio ($[\text{Sr}]=0,2$ mmol/L en la solución 1 y $[\text{Sr}]=0,4$ mmol/L en la 2) la máxima sobresaturación alcanzada con respecto a una fase $(\text{Sr}, \text{Ca})\text{CO}_3$ ortorrómbica ($\beta=29$ y $\beta=52$ para las soluciones 1 y 2 respectivamente) no parece ser suficiente para superar la barrera energética necesaria para la nucleación de estas dos fases, al menos, durante la duración del experimento. Como consecuencia, el único proceso de crecimiento que se observa es el avance de escalones de calcita (figuras 4.22 y 4.25).

La formación de núcleos (probablemente de estroncianita) sobre la superficie de la calcita, (figura 4.31) observados en experimentos realizados tras inyectar solución 4, se produce en este caso porque se ha superado la barrera

necesaria para que se produzca la nucleación heterogénea. Sin embargo, la observación de estos núcleos permite justificar los fenómenos de disolución observados tanto en experimentos en los que se ha utilizado la solución 4 ($[Sr]=4\text{mmol/L}$) como la 3 ($[Sr]=1,6\text{mmol/L}$). Efectivamente, en todos estos experimentos, transcurrido un cierto periodo de tiempo, se supera la barrera energética para la nucleación tridimensional de la fase ortorrómbica, formándose núcleos de composición próxima a la estroncianita (no visible en las imágenes 4.27, 4.29 y 4.30). Estos núcleos, termodinámicamente estables, al crecer y hacerse más numerosos demandan para crecer cantidades cada vez mayores de carbonato, que pueden obtener, en primera instancia, de la solución inyectada. Sin embargo, en los experimentos en que se deja de inyectar solución (imágenes 4.27 j-l y 4.30) una vez agotado este primer suministro, la solución se subsatura con respecto a calcita y ésta empieza a disolverse. El carbonato liberado lo incorpora la fase ortorrómbica en crecimiento. Por otra parte, el fenómeno simultáneo de crecimiento y disolución mostrado en la figura 4.29, no es sino una consecuencia de la competencia entre la calcita y la estroncianita por incorporar unidades de crecimiento procedentes del aporte constante de la solución inyectada.

Todo esto, en definitiva, constituye un fenómeno de transformación mineral producido por el intento del sistema de aproximarse al equilibrio mediante un proceso de cristalización de estroncianita y disolución de la calcita metaestable (ver figura 4.45).

En los experimentos realizados a partir de la solución 2, las bajas concentraciones de Ca y Sr no son suficientes para superar la barrera energética necesaria para la nucleación tridimensional de la estroncianita y la calcita se mantiene en estado metaestable.

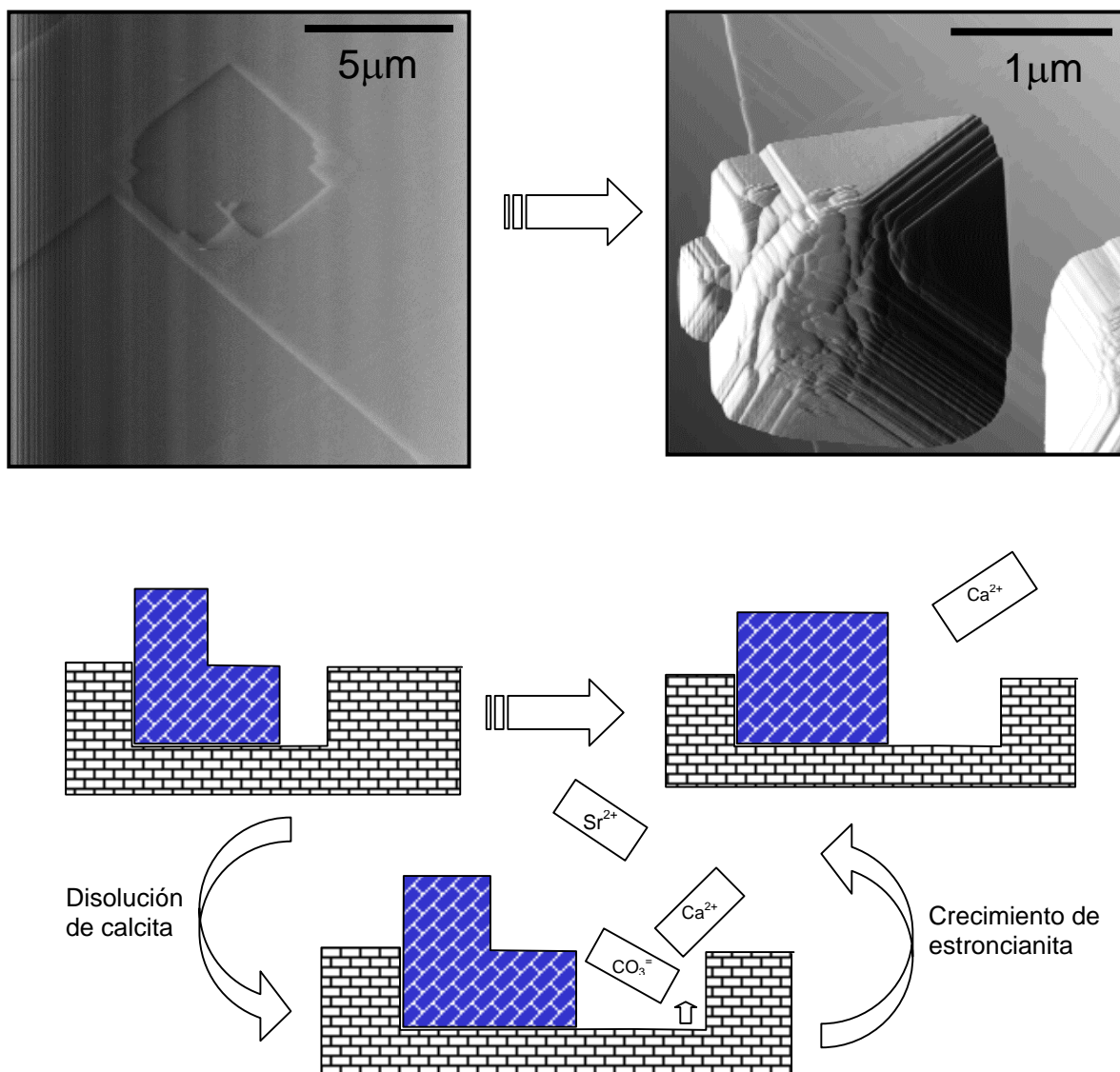


Figura 4.45. El esquema ilustra el proceso de transformación mineral observados al inyectar sobre un substrato de calcita soluciones ricas en bario [$\text{Ba}=4\text{mmol/L}$] y sobresaturadas con respecto a la calcita ($\beta=5$). Al periodo inicial de crecimiento de calcita, le sigue la formación y el crecimiento de núcleos de estroncianita termodinámicamente estables (bloques azules). Estos núcleos, tras consumir el carbonato presente en la solución, provocan la disolución de la calcita. De esta manera, nuevos grupos CO_3^{2-} pasan a la solución para ser inmediatamente incorporados a los núcleos de estroncianita. Este proceso seguirá hasta que el sistema alcance el equilibrio (o bien hasta que el experimento se interrumpa).

Un aspecto muy importante que ha quedado puesto de manifiesto en los distintos experimentos de crecimiento realizados tanto en el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ como $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, es el hecho de que el substrato creado durante el proceso de crecimiento no solamente representa una respuesta del sistema a la interacción existente entre el substrato preexistente y una solución acuosa con una composición determinada. Por el contrario, lejos de ser espectador pasivo y una mera continuación física y química algo modificada del substrato previo, el nuevo substrato participa activamente en la posterior evolución del propio proceso de crecimiento. Con una composición química diferente y unos parámetros de red distintos a los de la calcita pura, este substrato impone nuevas y diferentes restricciones al proceso de crecimiento, lo que obliga al sistema a adoptar soluciones sorprendentes.

La reproducción del substrato previo por parte de los escalones de crecimiento (efecto “plantilla”) no es sino el resultado de la participación activa de las superficies formadas durante el experimento en el proceso de crecimiento. Por motivos que se discutirán a continuación, estas superficies actúan como barrera impidiendo el avance de los escalones sobre ellas lo que obliga a los mismos a bordearlas reproduciendo la superficie original. Los resultados revelan una relación directa entre la concentración de las impurezas y la intensidad del efecto: cuanta mayor es la concentración de estroncio en la solución, la reproducción de la superficie es más nítida. Por otra parte resulta evidente (ver gráfico 3.1) que la incorporación de estroncio (o de cualquier otro catión divalente) en la estructura de la calcita es también proporcional a la concentración de dicho elemento en la solución acuosa (para una misma sobresaturación en calcita). De ello se desprende que la efectividad de este proceso se relaciona directamente con la cantidad de estroncio presente en la solución y, probablemente, del incorporado en los escalones.

Ahora bien ¿por qué la incorporación de estroncio en los escalones provoca que las superficies resultantes actúen de barrera sobre el avance de los escalones situados topográficamente por encima de ellos? Una pequeña

incorporación de estroncio en la red de la calcita podría producir una leve distorsión de la red cristalina de la calcita lo que provocaría un aumento de los parámetros de red de la calcita y en consecuencia, de la altura de los escalones de crecimiento. Esta pequeña diferencia de altura podría ser suficiente para actuar como una barrera física que impidiera, al menos momentáneamente, el avance de los escalones situados topográficamente por encima (ver figura 4.46)

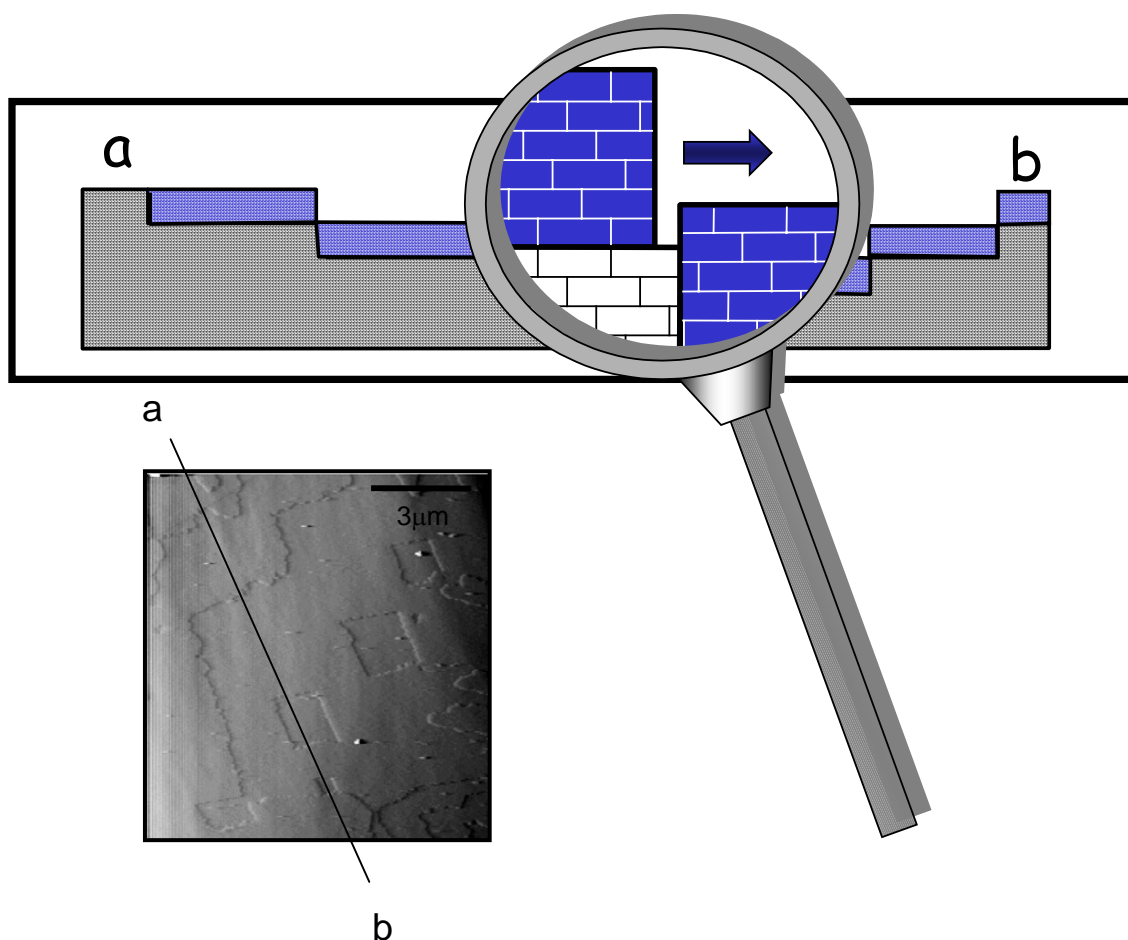


Figura 4.46. La incorporación del estroncio en la calcita produce un incremento de la altura de los escalones. Este pequeño desajuste entre los escalones puede actuar de barrera en el avance de los escalones situados topográficamente por encima. El resultado de este proceso es la repetición de la topografía inicial.

4.3.4- Sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

Como se abordó ampliamente en el capítulo dedicado a la termodinámica de los distintos sistemas estudiados en esta tesis (capítulo 3), la diferencia entre el sistema $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y los dos anteriores ($(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$), radica principalmente en dos aspectos. En primer lugar, el carbonato de manganeso estable a 25° C y 1 atmósfera (rodocrosita) cristaliza, al igual que la calcita, en el sistema romboédrico, por lo que este sistema no es susceptible (desde el punto de vista de la termodinámica) de sufrir procesos de transformación de fase como el descrito en el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$; en segundo lugar, el coeficiente de reparto del Mn en la calcita, en comparación con el de Ba y Sr, es más alto. Es decir, el Mn se incorpora en la calcita muy fácilmente. Puesto que el producto de solubilidad de la rodocrosita es sensiblemente más bajo que el de la calcita, se deduce que el Mn presente en solución puede modificar, incluso en concentraciones muy bajas, las propiedades termodinámicas del sólido $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ resultante de la reacción. Estas características del sistema permiten explicar, en gran medida, el comportamiento observado en los experimentos de AFM.

Al igual que ocurría en el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, los distintos experimentos realizados mostraron nuevamente un fuerte control del sustrato formado durante el crecimiento sobre la posterior evolución del sistema (efecto “plantilla”). Sin embargo, existen diferencias notables entre ambos sistemas. En primer lugar, el efecto plantilla producido por la presencia de manganeso en la solución es mucho más acusado que el producido por el estroncio. Efectivamente, se necesita una concentración muy baja de Mn en la solución ($[\text{Mn}]=0,01$ mmol/L) (figura 4.32) para que este efecto sea apreciable, mientras que el efecto es apenas apreciable para concentraciones de Sr en solución mucho mayores ($[\text{Sr}]=0,2$ mmol/L) (figura 4.22). Además, el efecto del nuevo sustrato formado por la incorporación de Mn afecta directamente al avance de la capa de crecimiento situada inmediatamente por encima. En el caso del estroncio, este

efecto era más gradual y acumulativo, pues la reproducción de topografía inicial solo se producía después de que dos o varias capas hubiesen cubierto la superficie original. El efecto descrito en ambos sistemas es directamente proporcional a la concentración de la impureza en la disolución y, por consiguiente, a la cantidad incorporada en la fase sólida. Puesto que el Mn se incorpora más fácilmente en la calcita que el Ba y Sr, resulta lógico suponer que su influencia en la posterior evolución del sistema será mucho más acusada.

La incorporación anómala de Mn permite explicar también la transición en el mecanismo de crecimiento observado. El hecho de que la solución sólida $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ resultante de la incorporación de manganeso posea un producto de solubilidad más bajo que la calcita pura va a determinar que la sobresaturación de la solución con respecto a esa fase aumente. Puesto que el mecanismo de crecimiento depende, en gran medida, del grado de sobresaturación alcanzado por la solución (Sunawaga, 1987) una pequeña cantidad de manganeso en la solución puede, por tanto, provocar una alteración de los procesos de crecimiento cristalino. Por una parte se produce un incremento en la velocidad de crecimiento de los escalones ($[\text{Mn}]=0,01\text{mmol/L}$ y $0,025\text{ mmol/L}$). Por otra parte, cuando la cantidad de Mn es lo suficientemente elevada ($[\text{Mn}]=0,01\text{mmol/L}$, solución 3), tiene lugar una transición en el mecanismo de crecimiento, pasando del crecimiento dominado por el avance de escalones, a la nucleación bidimensional.

Además, la alta sobresaturación de la solución acuosa condiciona una incorporación de Mn distinta de la definida por el equilibrio termodinámico (Chernov, 1984). La fase así formada es metaestable y su disolución al inyectar agua es, por tanto, muy rápida. El contraste de la disolución rápida de este sustrato con la disolución más lenta de la calcita pura, produce una topografía similar a la del sustrato previo.

La reproducción de la topografía original podría explicarse de manera inversa que en el caso del sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, si se considera que la incorporación de Mn en los escalones de calcita en crecimiento provoca una

disminución de su altura. Así, cuando un escalón o un núcleo bidimensional alcanza una superficie recién formada, no podría progresar en su crecimiento ya que la diferencia de altura entre ambos escalones actúa de barrera física y obliga a que los escalones solo puedan progresar sobre áreas que no han sido todavía cubiertas.

Si bien la diferencia en altura entre los escalones formados durante el experimento y los del sustrato previo puede justificar satisfactoriamente el frenado en el avance de los escalones, esta explicación resulta, a todas luces, insuficiente para explicar los distintos eventos de nucleación bidimensional observados. Un examen detallado de las figuras 4.37 y 4.38, muestra que el nuevo sustrato generado no solamente afecta al crecimiento producido por avance lateral de los escalones sino también a la formación de núcleos bidimensionales. Así, los grandes núcleos solamente se forman sobre la superficie original mientras que su formación queda totalmente inhibida sobre el sustrato formado durante el desarrollo del experimento. En lugar de núcleos grandes, homogéneamente distribuidos sobre la superficie, los núcleos formados sobre este sustrato son pequeños y se desarrollan únicamente en las proximidades de los bordes de los escalones. Todos estos fenómenos demuestran que las diferencias entre ambas superficies (la original y la formada durante el experimento) van más allá que la simple diferencia en la altura entre las capas de crecimiento.

Para poder comprender la naturaleza de las nuevas superficies, y por tanto, explicar los fenómenos de crecimiento observados en los distintos experimentos, es necesario tener en cuenta lo siguiente: en primer lugar, es posible establecer una relación directa entre la cantidad de Mn incorporada por las distintas superficies y el tamaño de los núcleos formados sobre ellas: los núcleos más pequeños se forman sobre los sustratos ricos en manganeso. Las figuras 4.37 y 4.38 muestra claramente este hecho: los primeros núcleos, que son los más grandes, se forman directamente sobre la superficie de la calcita pura, mientras que los núcleos más pequeños lo hacen únicamente sobre el sustrato formado

durante el experimento, y por tanto, rico en Mn; en segundo lugar, es un hecho experimentalmente establecido (Reeder, 1996), que los cationes más pequeños que el calcio, como el manganeso, tienden a incorporarse preferentemente en los escalones que poseen rincones de crecimiento más cerrados. Es decir, los escalones que avanzan más lentamente, son los que poseen rincones más estrechos, y que por consiguiente incorporan más manganeso. Precisamente es sobre este sustrato donde se forman los núcleos más pequeños.

Las implicaciones de este hecho son claras: el Mn modifica sensiblemente las propiedades superficiales del material que lo incorpora. Sin embargo, quedan todavía varias cuestiones sin respuesta: ¿qué propiedades de la calcita, aparte de las composicionales, se ven alteradas tras la incorporación de manganeso?, ¿Cómo influyen estas propiedades sobre el tamaño y densidad de los núcleos?

La incorporación del Mn puede, probablemente, modificar varias propiedades físicas y químicas del sustrato. Una de estas propiedades es la estructura del sustrato. La alta sobresaturación alcanzada por la solución, provoca que los primeros núcleos bidimensionales al crecer rápidamente acumulen una gran cantidad de defectos en su estructura (la formación de numerosos y diminutos pozos de disolución formados tras inyectar agua destilada sobre la superficie son una prueba indirecta de ello). Así pues, la superficie de la calcita, química y estructuralmente homogénea, se convierte durante el crecimiento en un carbonato de calcio y manganeso químicamente heterogéneo y estructuralmente lleno de defectos y con importantes distorsiones de su red.

La formación y desarrollo de núcleos bidimensionales se produce más fácilmente cuanto menor es la incongruencia entre los parámetros reticulares de ambas fases, es decir cuanto más parecidas sean las dos redes. Es decir, es preciso que exista un buen ajuste entre las estructuras del sustrato y de los núcleos. Sin embargo, en esta nueva situación los núcleos no pueden expandirse cómodamente, sino que se ven obligados durante su crecimiento (y aún durante su formación), a reajustar continuamente su composición, estructura y parámetros

de red a un substrato plagado de defectos e irregularidades. El substrato pierde así gran parte de su capacidad para actuar como catalizador de la nucleación. Todo ello puede justificar la ausencia de núcleos sobre la práctica totalidad de la superficie nueva.

Sin embargo, queda una última cuestión pendiente: ¿Por qué los núcleos no se distribuyen homogéneamente sobre toda la superficie (como hacían, por otra parte, los primeros núcleos formados sobre la superficie original de la calcita) y lo hacen únicamente próximos a los bordes? Para contestar a esta pregunta, es preciso considerar los principios elementales que rigen el crecimiento cristalino. Cuando una unidad de crecimiento llega a la superficie, no queda inmóvil, sino que migra a través de ella hasta encontrar una posición que le resulte energéticamente más favorable, es decir, una posición de rincón. Una vez encontrada dicha posición, la unidad de crecimiento pasa a formar parte de la fase sólida. Las unidades de crecimiento difunden, por tanto, hacia los escalones que es donde se encuentran los rincones. Sin embargo, las unidades de crecimiento encuentran un escalón distorsionado, con defectos, y probablemente de menor altura. Todo ello dificulta la incorporación de las unidades de crecimiento en los rincones de estos escalones. Sin embargo, la continua llegada de unidades de crecimiento hasta los escalones produce una acumulación local de las mismas y, por tanto un incremento de sobresaturación en las proximidades de los bordes. Como resultado de todo este proceso, tiene lugar la formación de un segundo evento de núcleos bidimensionales.

Llegados a este punto cabe también preguntarse si el control del nuevo substrato es un fenómeno exclusivo de los sistemas $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ o es más general, extensible a otros cationes e incluso otras sustancias. En la discusión del sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ no se ha aludido en ningún momento a este proceso como posible responsable de los fenómenos superficiales observados. En ninguno de los experimentos descritos se tomó la imagen previa a la inyección de la solución por lo que resulta difícil establecer una relación entre el nuevo substrato formado por la incorporación de bario y el efecto

plantilla. Sin embargo, un examen detallado de la figura 4.15e puede ofrecer evidencias a favor de esta nueva interpretación. Las líneas punteadas dibujadas en la figura 4.47 parecen señalar el límite de dos zonas de crecimiento diferentes: aquella que permite el avance de los escalones y la que actúa como barrera para el avance del escalón. Si esto es finalmente así, se debería interpretar algunos de los fenómenos descritos en el apartado 4.2.3 a la luz de las nuevas restricciones estructurales.

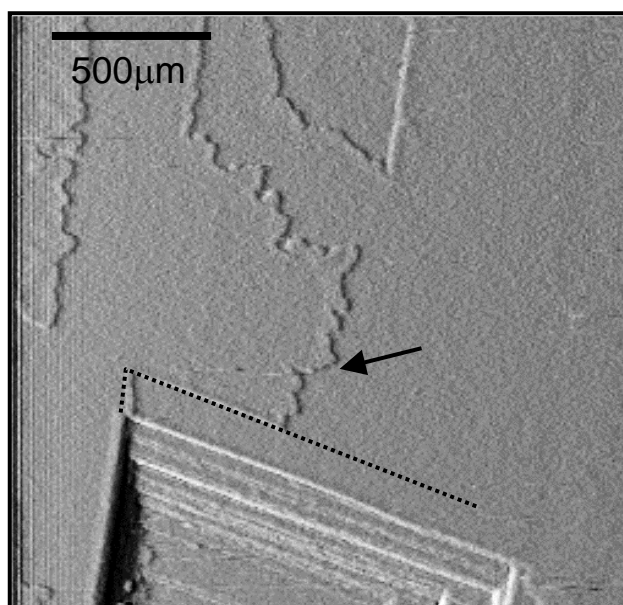


Figura 4.47. Las líneas discontinuas marcan el límite de separación de dos regiones diferentes. Mientras que el sustrato superior permite el avance de los escalones, la región inferior actúa de barrera impidiendo el avance del mismo.

La mayor parte de los estudios realizados acerca de la influencia de las impurezas en el crecimiento cristalino han considerado la adsorción de las mismas como el mecanismo de control superficial más importante en el proceso de cristalización. Así, se ha demostrado que la adsorción de impurezas sobre las terrazas o los rincones de la superficie del sustrato en crecimiento puede modificar la velocidad y forma de los escalones de crecimiento y, en consecuencia, el hábito del cristal (Sangwal, 1993). Otros procesos como la co-precipitación y la consiguiente formación de soluciones sólidas no reciben, por el

contrario, la misma atención y generalmente no se considera como un mecanismo efectivo de control del proceso de cristalización.

La presencia de “zonas muertas” (dead zones) se ha justificado atendiendo exclusivamente a procesos de adsorción de impurezas sobre la superficie cristalina. Según este mecanismo, propuesto por Cabrera y Vermilyea (1958), cuando un escalón contacta con una impureza, este tiende a curvarse alrededor de la misma. Si la distancia media entre dos especies absorbidas $d > 2r_c$ (donde r_c es el radio del núcleo crítico) es mayor, los escalones avanzarán con dificultad. Sin embargo, si esta distancia es menor, el avance del escalón se frenará por completo. El desplazamiento del escalón se producirá únicamente por encima de un grado de sobresaturación crítico, que será mayor cuanto más elevado sea el contenido de impurezas. Los procesos de frenado en el avance de escalones observados en los experimentos de cristalización a partir de soluciones acuosas sobresaturadas en calcita en presencia de Mn y Sr, cuya consecuencia inmediata es la reproducción de la topografía del substrato original, difícilmente pueden explicarse por completo mediante un mecanismo tal: los escalones se frenan al alcanzar un nuevo substrato y no sufren ninguna modificación substancial antes de alcanzar esta superficie (en algunos experimentos se ha observado que ¡incluso los escalones avanzan más rápidamente!). Desde luego no es descartable que se produjera una adsorción selectiva de impurezas en este nuevo substrato por lo que en el modelo de Cabrera y Vermilyea sería todavía aplicable en esta situación. De cualquier manera, este proceso seguiría estando controlado por el nuevo substrato.

Por otra parte, los estudios de la cristalización en sistemas SS-SA, que implican la coprecipitación de dos fases enfocan el problema desde otra perspectiva: se trata de justificar la incorporación de estas impurezas en función de las propiedades termodinámica del sistema y del alejamiento del equilibrio de la solución acuosa. Es cierto que en estos estudios se evidencia que la presencia de impurezas modifica la conducta de cristalización, pero la incorporación de impurezas en la fase cristalina no aparece como agente activo y condicionador del

proceso sino que más bien es el resultado y, en última instancia, una consecuencia directa de las propiedades del medio de cristalización. Así, la aparición de distintos tipos de zonados (o la ausencia de los mismos) se explica habitualmente a partir de consideraciones termodinámicas: la diferencia entre el producto de solubilidad de los términos extremos puros y el grado idealidad de la solución, y cinéticas: la sobresaturación del sistema. El cristal actúa únicamente en el proceso de cristalización como un consumidor de unidades de crecimiento, y por tanto como un agente reductor de la sobresaturación. Sin embargo, los experimentos de AFM, sugieren nuevamente un papel más activo del cristal sobre su propia evolución. Un bonito ejemplo de este efecto es la formación de los distintos tipos de núcleos bidimensionales de diferente tamaño (y probablemente de distinta composición) en los experimentos de crecimiento de $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$, claramente condicionados por el sustrato sobre el que crecen. Ahora bien ¿hasta que punto el nuevo sustrato condiciona el desarrollo de fenómenos de crecimiento complejos como el zonado oscilatorio observado en cristales $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3$ crecidos en sistemas difusión-reacción (Fernández-González, 1999a). Por ahora, esta pregunta tiene difícil respuesta, aunque los resultados obtenidos en los distintos experimentos de cristalización realizados en solución libre y observados con el AFM apuntan hacia una dirección clara: **las superficies crecidas en los distintos experimentos no son únicamente el producto pasivo de la reacción de una solución sobresaturada en contacto con un sustrato, sino que se presentan como un agente que participa activamente en la evolución posterior del sistema.**

-5-

CRISTALIZACIÓN DE $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ Y $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ EN
SISTEMAS DIFUSIÓN-REACCIÓN

5. Cristalización de $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ y $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ en sistemas acuosos difusión-reacción

5.1.- Introducción

5.2.- Experimental

5.2.1.- Experimentos de crecimiento

5.2.2.- Técnicas de identificación y caracterización de sólidos

5.2.3.- Transferencia de masa

5.3.- Resultados

5.3.1.- Transferencia de masa

5.3.2.- Posición del primer precipitado

5.3.3.- El problema de la sobresaturación en el sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

5.3.4.- Composición, estructura y morfología de los cristales

5.4.- Discusión

5.4.1.- Sobresaturación

5.4.2.- Composición de los núcleos

5.4.3.- Evolución composicional de los cristales

5.4.4.- Morfología

5.1.- Introducción

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos en diferentes experimentos de cristalización en el sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ realizados mediante la técnica del gel de sílice. El objetivo de este capítulo no es realizar un estudio exhaustivo de todos los aspectos concernientes al proceso de nucleación y crecimiento cristalino de este sistema, tal y como habitualmente se lleva a cabo (Fernández-Díaz, 1989; Fernández-González, 1996; González-Martín, 1997). Debido a la deficiente caracterización termodinámica de este sistema, resulta imposible realizar cálculos de sobresaturación para cada una de las fases posibles en los distintos experimentos realizados. Esta limitación impide justificar de manera completa diferentes aspectos de la nucleación y crecimiento estrechamente relacionados con la sobresaturación, como son la composición de los núcleos, el desarrollo de zonados durante el crecimiento cristalino y la evolución composicional del sistema. En los diferentes experimentos, por analogía con otros sistemas cristalizados por medio de esta técnica (Fernández-Díaz,

1989; Fernández-González, 1996; Prieto et al., 1997), se asume que la sobresaturación alcanzada es siempre elevada para cada una de las fases cristalizadas. También se muestra la gran variedad de fases y morfologías formadas, consecuencia directa de la complejidad del sistema, en el cual las altas sobresaturaciones alcanzadas permiten la cristalización de fases termodinámicamente inestables.

5.2.- Experimental

5.2.1.- Experimentos de crecimiento

Se han llevado a cabo experimentos de cristalización de la solución sólida $(\text{Ca,Ba})\text{CO}_3$ y $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ mediante contradifusión de reactivos a través de una columna de gel de sílice.

El dispositivo experimental utilizado para realizar dichos experimentos consistió en un tubo de vidrio en forma de “U” cuya rama horizontal se rellenó con un gel de sílice mientras que en las ramas verticales se vertieron las soluciones reactivas (figura 5.1). A esta modalidad de crecimiento se la conoce como “técnica de gel inerte” ya que en teoría, el gel no participa activamente en los procesos de cristalización (Henisch, 1988). Esta técnica de cristalización se ha utilizado con éxito en el crecimiento de sales débilmente solubles (Fernández-Díaz, 1989; Putnis et al., 1992; Prieto et al., 1993; etc.).

Un gel se define como un sistema coloidal semirrígido formado por un mínimo de dos compuestos en el que ambos se extienden de forma continuada a través del sistema (Levine, 1991). Un gel inorgánico está compuesto normalmente por un sólido con estructura polimérica y el agua atrapada en su red tridimensional. Los polímeros permanecen unidos mediante fuerzas de van der Waals, y el agua está tanto absorbida sobre la red polimérica como encerrada mecánicamente en ella.

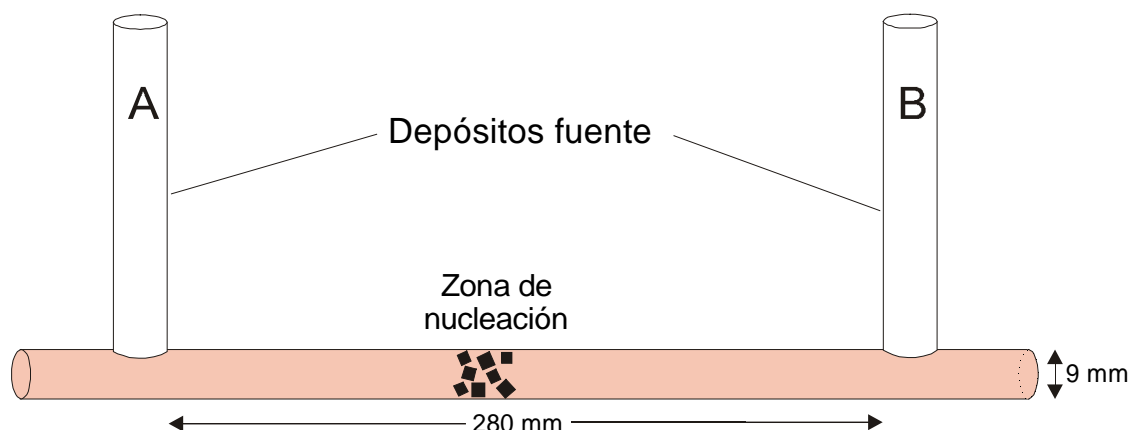


Figura 5.1. Esquema del dispositivo experimental

Esta técnica, es por tanto, una variante del crecimiento en solución por reacción química. La principal diferencia con respecto al crecimiento en solución libre es que, al estar la solución atrapada en los poros del gel, el único mecanismo de transferencia de masa es la difusión. Otros mecanismos de transporte típicos de soluciones libres, como la convección y la advección, quedan totalmente excluidos. Además de ejercer de soporte para la nucleación y posterior desarrollo cristalino, la resistencia mecánica que ofrece el gel durante el crecimiento es prácticamente nula, permitiendo, gracias a la debilidad de sus enlaces, que el cristal pueda crecer con total libertad (Henisch, 1988).

El gel de sílice utilizado en este trabajo se preparó por acidificación de una solución de Na_2SiO_3 (Merck) de densidad $1,059 \text{ g/cm}^3$ y $\text{pH}=11,2$ con una solución 1N de HCl. El pH inicial se ajustó a 5,5 en todos los experimentos. Para estas condiciones de preparación, el diámetro de los poros oscila entre $\sim 0,1 \mu\text{m}$ y $\sim 0,5 \mu\text{m}$ (Putnis et al., 1995).

Con el fin de minimizar el número de iones extraños presentes en la solución intersticial de la columna y puesto que como subproducto del proceso de gelificación se liberan inevitablemente iones Na^+ y Cl^- , se utilizaron soluciones madre de Cl_2Ca , BaCl_2 y Na_2CO_3 . Los depósitos fuente se rellenaron con 8 cm^3

de las diferentes soluciones acuosas preparadas. Para controlar el efecto que los distintos iones ejercen en el proceso de nucleación y crecimiento de las fases cristalinas, se combinaron diferentes concentraciones de las soluciones madre tal como aparece en la tabla 5.I.

En los distintos experimentos se observó la posición de los primeros precipitados en la columna de gel y también se tomó nota del tiempo transcurrido desde que se vertieron las soluciones madre en el depósito fuente hasta que fue posible observar los primeros precipitados al microscopio óptico con un aumento de x500. Desde el momento de la nucleación hasta la extracción de los cristales se observó la evolución de los mismos por microscopía óptica.

TABLA 5.I. Concentraciones de las soluciones madre

SOLUCIÓN	DEPÓSITO A		DEPÓSITO B
	Cl_2Ca (M)	Cl_2Ba (M)	Na_2CO_3 (N)
1	0,5	0,0	0,5
2	0,5	0,1	0,5
3	0,5	0,3	0,5
4	0,5	0,5	0,5
5	0,3	0,5	0,5
6	0,1	0,5	0,5
7	0,0	0,5	0,5

Transcurrido el tiempo deseado de cristalización (1 mes), se llevó a cabo la separación de los cristales. Para ello, se extrajo y se cortó la zona del gel donde se hallaban presentes los cristales y se introdujo la misma en una solución débilmente concentrada en NaOH. De este modo se consigue que el gel se disgregue parcialmente. Simultáneamente, la zona escogida es sometida a la acción de ultrasonidos durante un periodo aproximado de 30 minutos, lo que provoca una completa separación de los cristales y el gel. Posteriormente, los cristales son lavados con agua destilada y secados.

Todos los experimentos se realizaron a 25°. La longitud de la columna de gel fue de 280 mm y su diámetro de 9mm.

5.2.2.- Técnicas de identificación y caracterización de los sólidos

Microscopio óptico y lupa binocular

Para detectar, tanto la aparición de los núcleos en la columna de gel, como para observar su crecimiento, se utilizó un microscopio petrográfico. La lupa binocular se empleó para separar y clasificar los cristales según la morfología de los mismos. La lupa fue también de gran ayuda a la hora de realizar el montaje de los cristales seleccionados sobre los portamuestras utilizados en el microscopio electrónico de barrido (SEM).

Difracción de rayos X por el método de polvo.

Las fases obtenidas en los distintos experimentos se identificaron mediante esta técnica. Se empleó un difractómetro Philips XPERT que trabajó con un voltaje de 40 Kv y una corriente de 50 miliamperios. La radiación utilizada fue $K\alpha$ del Cu (1,5418 Å) filtrada con un monocromador curvado de Cu. La duración del registro de cada difractograma fue de 4 horas y se realizó con un tamaño de paso de 0,04 grados. Para el análisis de picos se utilizó el Software PC APD de Philips.

Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Con esta técnica fue posible observar en detalle la morfología de algunos de los cristales obtenidos. El aparato utilizado fue un JEOL modelo JSM 6400 con cámara fotográfica de 120 mm incorporada. La tensión de aceleración empleada fue de 20 Kv.

Las muestras se prepararon pegando los cristales sobre un portamuestras de aluminio con una cinta doblemente adhesiva. Posteriormente se procedió a la metalización de oro mediante un metalizador de alto vacío (0.05 milibares de atmósfera de argon) BALZERS modelo SCD 004. El espesor de la capa de oro fue de 20 nm y se consiguió a través de una exposición de 160 segundos, empleando una corriente de 15 mA.

Microsonda electrónica.

Se empleó para el análisis detallado de los distintos elementos que constituyen la muestra. Además de la composición de los núcleos, los análisis realizados a lo largo de las muestras proporcionaron datos sobre la evolución química durante el crecimiento. Asimismo, se obtuvieron imágenes de electrones retrodispersados para detectar eficazmente las variaciones composicionales desde el núcleo hasta los bordes del cristal. Distintas tonalidades y brillos de gris en la superficie observada se corresponden con diferencias composicionales (Lloyd, 1987). Antes de llevar las muestras a la microsonda fue preciso pulirlas y metalizarlas con carbono. Para ello, se englobaron los cristales en una resina y se pulieron manualmente hasta alcanzar el núcleo del cristal. El aparato de análisis por microsonda utilizado fue JEOL, modelo JXA-8900M, que trabajó a una tensión de aceleración de 15Kv.

5.2.3.- Transferencia de masa

Para el estudio de la transferencia de masa se utilizaron los datos de concentraciones de C, Ba y Ca, así como de evolución del pH de Fernández-Díaz (1989) y Viedma (1991). Dichos datos se han obtenido bajo las mismas condiciones de presión y temperatura y utilizando dispositivos experimentales idénticos a los que se han descrito en este trabajo.

5.3.- Resultados

5.3.1.- Transferencia de masa

Uno de los objetivos de este apartado es ilustrar la diferencia entre este tipo de experimentos, donde el sistema evoluciona constantemente tanto espacial como temporalmente y las condiciones estáticas e invariables (únicamente alteradas por el propio crecimiento cristalino) típicas del crecimiento cristalino producido a partir de soluciones libres. Las condiciones fisico-químicas existentes en el interior de un gel son, en general, muy distintas de las que imperan en una solución libre. Así, en la estructura del gel la solución está atrapada dentro de los pequeños poros. En esta situación, el transporte se produce únicamente por difusión, quedando eliminados como mecanismos de transferencia de masa los fenómenos de convección tan comunes en las soluciones. El mecanismo de transferencia de masa por difusión condiciona que la columna de gel (inicialmente homogénea) se configure como un sistema no homogéneo, en el que el valor de los distintos parámetros fisico-químicos, como la concentración de los reactivos y el pH, evoluciona continuamente con el tiempo en cada punto del sistema. Así, a lo largo de la columna de gel se desarrolla un gradiente de sobresaturación, que también cambia con el tiempo. Esta diferencia no es trivial, pues la técnica del gel permite trabajar con concentraciones de reactivos relativamente elevadas. Esto no es posible en una solución libre, ya que la utilización de concentraciones medias o altas provoca una precipitación catastrófica del producto, dando lugar a la formación de numerosos cristales diminutos sin crecimiento posterior.

En este apartado se muestran los resultados derivados de la testificación de la transferencia de masa del grupo de experimentos realizados a partir de la solución 4 (CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5M). La figura 5.2 muestra la variación del pH y de la concentración de C, Ca y Ba para distintos tiempos.

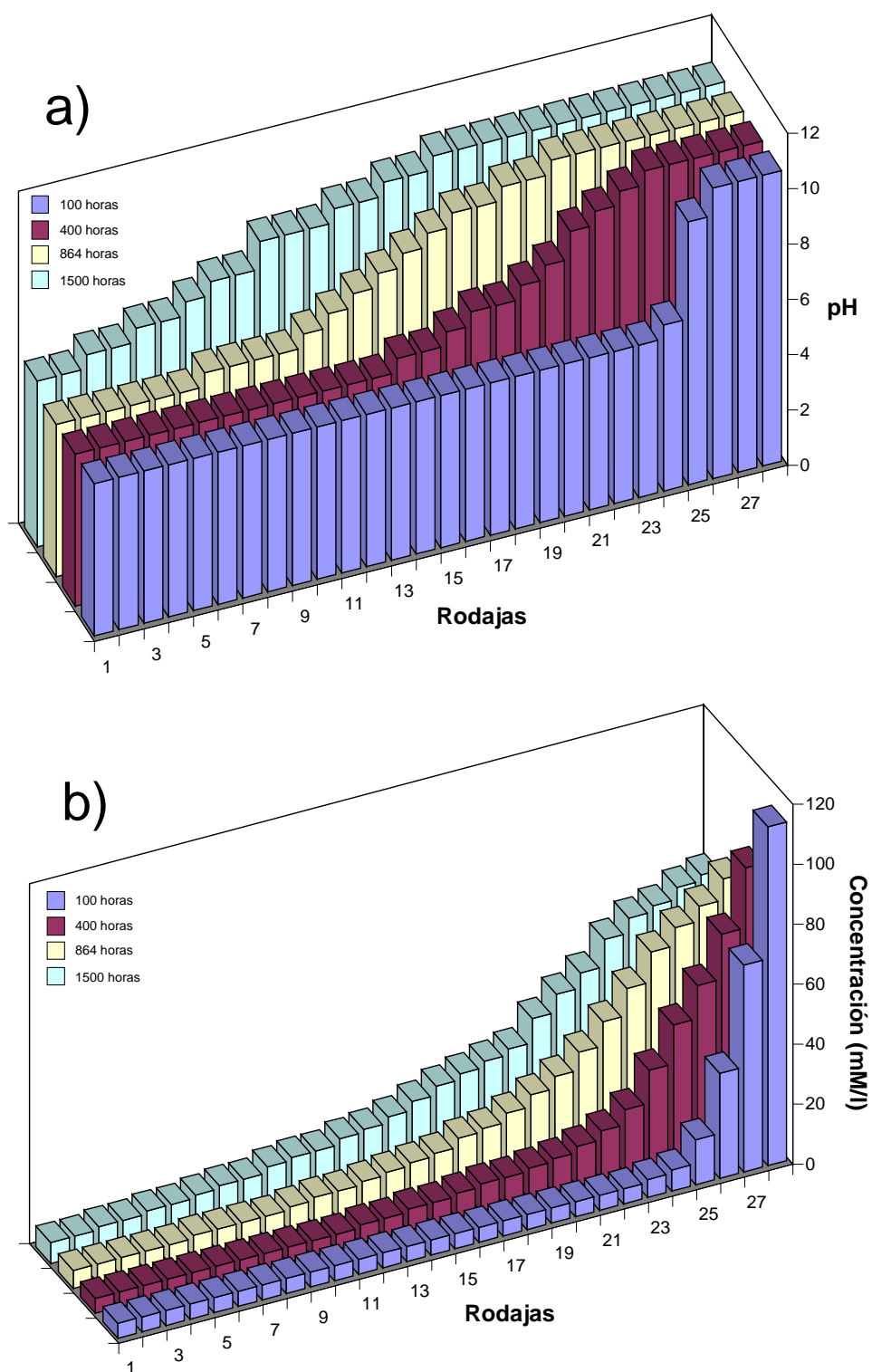


Figura 5.2. Evolución del pH (a), y concentración de C (b), Ca (c) y Ba (d) a lo largo de la columna de gel y para distintos tiempos de difusión de la solución 4 (CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5M (Fernández-Díaz, 1989; Viedma, 1991))

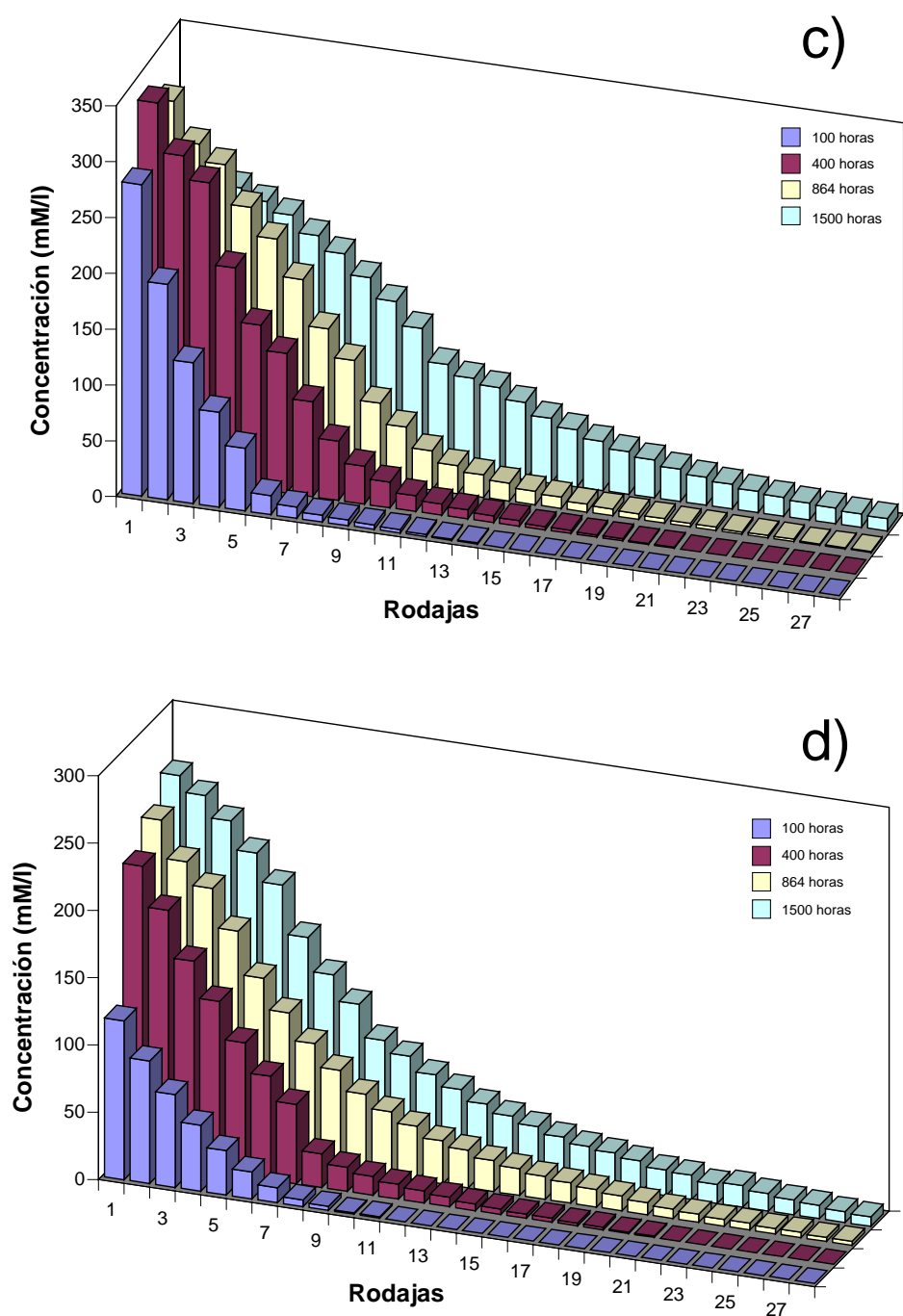


Figura 5.2. Continuación

Como puede observarse en las figuras 5.2a, b y c, la concentración de carbono, calcio y bario en las primeras rodajas es elevada, disminuyendo de forma exponencial a medida que nos alejamos del depósito fuente de Na_2CO_3 , CaCl_2 y BaCl_2 , respectivamente. Todos los perfiles correspondientes al transporte de estos elementos, tienen un aspecto semejante al previsto teóricamente a partir de la resolución analítica de las leyes de Fick (leyes de la difusión) para sistemas semiinfinitos con depósitos fuente inagotables (Hensch y García-Ruiz, 1986a). Únicamente para tiempos de difusión más largos, las curvas muestran formas sigmoideas (en el caso de la difusión de BaCl_2 , las curvas adoptan esta forma cuando los tiempos de difusión considerados son mayores (Fernández-Díaz, 1989). Sin embargo, a pesar de este parecido, existe una diferencia substancial pues en sistemas reales el extremo final de la columna de difusión (rodaja 28 para el calcio y bario, y 1 para el carbono) no es un sumidero de concentración 0. Esto implica una modificación continua de las condiciones de borde, lo que dificulta un tratamiento analítico del problema.

Las morfologías de todas las curvas presentan una pendiente muy marcada que separa dos regiones; aquella en la que la concentración es elevada de la que muestra concentraciones muy bajas. Debido al progreso de la difusión, dichas zonas avanzan hacia regiones más alejadas del depósito fuente.

Hay que advertir que para un tiempo infinito de difusión, se obtendría una línea recta de equiconcentración, situación que nunca se alcanza en experimentos de crecimiento puesto que la nucleación de cristales crea sumideros locales que alteran el proceso.

La morfología de las curvas que ilustran la evolución espacio-temporal del pH (figura 5.2a) muestra una pauta similar a la del transporte de los distintos elementos. Para tiempos de difusión cortos (100 horas), la pendiente que separa las regiones de elevado pH de aquellas regiones con pHs bajos es muy marcada. A medida que avanza la difusión estas pendientes se van haciendo cada vez más suaves, adquiriendo las curvas una morfología de tipo sigmoidea.

Existe un paralelismo evidente entre los perfiles de pH y los perfiles de concentración total del carbono: a medida que aumenta la concentración de carbono en la solución intersticial, aumenta el pH. El valor máximo que se alcanza de pH es de 10,5, correspondiente a concentraciones de carbono superiores a 35mM/l.

5.3.2.- Posición del primer precipitado

Todos los valores de distribución espacio-temporal de los elementos y del pH mostrados en el apartado anterior sirven para ilustrar el carácter evolutivo del sistema y ayudan a comprender los fenómenos de precipitación y crecimiento cristalino producidos en la columna de gel.

En este tipo de sistemas se presta especial atención a la posición y momento de aparición de los primeros precipitados. Se trata de utilizar estos datos como base para el establecimiento de criterios de cristalización, generalmente distintos de los utilizados para justificar la nucleación en sistemas “estáticos”. En la tabla 5.II aparecen estos datos.

TABLA 5.II. Posición y tiempo de espera para la aparición en la columna gel de los primeros núcleos de $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$

SOLUCIÓN	NUCLEACIÓN	
	Posición (cm)	Tiempo espera (horas)
1	20	840
2	19-20	864
3	19-20	840
4	19-20	864
5	19-20	864
6	19-20	840
7	18-19	840

Como se ha visto a lo largo de este trabajo, la sobresaturación es el parámetro fundamental necesario para comprender cualquier proceso de cristalización. Su distribución a lo largo de las columnas de gel y su evolución espacio-temporal permite, en ocasiones, dar una explicación a la posición y momento del primer precipitado. Sin embargo, como han demostrado diversos autores (Fernández-Díaz, 1989; Prieto et al., 1991; Fernández González, 1996) la sobresaturación, si bien es un parámetro necesario, no resulta suficiente para justificar el fenómeno de nucleación en geles, puesto que la zona de la columna con mayor sobresaturación no es el lugar donde aparecen los núcleos. En vez de este parámetro, estos autores demuestran experimentalmente que en el caso de compuestos estequiométricos débilmente solubles crecidos en geles, debe tenerse en cuenta un tercer parámetro: la relación entre las actividades de los distintos reactivos (igualdad de rango). La importancia de esta relación había sido planteada teóricamente por Henisch y García-Ruiz (1986b). Estos autores, basándose en modelos geométricos sencillos, calcularon mediante una simulación por ordenador la probabilidad de formación de un núcleo en función de la relación de la actividad de los reactivos y demostraron que ésta era más alta cuanto más próxima era a 1. En procesos donde el transporte está controlado por la difusión, esta relación puede tomar valores comprendidos entre 0 e ∞ y el concepto de igualdad de rango adquiere una importancia adicional.

Por tanto, en primer lugar se precisa realizar una caracterización termodinámica del sistema igual que la llevada a cabo en los experimentos de crecimiento en solución libre del capítulo número 4. Se trata de obtener la distribución de las actividades de los iones Ca^{2+} , Ba^{2+} y CO_3^{2-} en la columna de gel y en el momento de producirse la nucleación.

La evolución del pH, es fundamental en sistemas de difusión-reacción en donde cristalizan carbonatos, ya que puede producir cambios significativos en las concentraciones relativas de HCO_3^- , H_2CO_3^0 y CO_3^{2-} y, así, en los perfiles de sobresaturación.

En este apartado se muestran los resultados obtenidos para un solo tipo de experimentos, en concreto los realizados utilizando las concentraciones de la solución número 4: BaCl_2 0.5M, CaCl_2 0.5M y Na_2CO_3 0.5N. Los resultados y conclusiones extraídos del análisis de la transferencia de masa de la solución 4 son extensibles al resto de soluciones.

En la figura 5.3 aparecen las concentraciones de HCO_3^- , H_2CO_3^0 y CO_3^{2-} en el momento de la nucleación. Como puede verse, la concentración relativa de cada uno de estos complejos depende de manera crítica del pH (los colores de la barra situada encima del gráfico representan la variación del pH. El color anaranjado de las primeras rodajas corresponde a un pH de 5.5 mientras que el violeta oscuro de las últimas rodajas indica un pH de 10.5. Los colores intermedios indican rangos de variación de 0.5)

En el sistema aquí tratado, el concepto de igualdad de rango debe modificarse, pues los compuestos que se forman no van a ser *a priori* estequiométricos. Por ello, en este tratamiento se ha considerado que el concepto de igualdad de rango debe establecerse a partir de la relación existente entre la suma de las actividades de los iones positivos (Ba^{2+} y Ca^{2+}) frente a la actividad del ión CO_3^{2-} . En trabajos realizados con otros sistemas que forman soluciones sólidas (Fernández-González, 1996; Prieto et al., 1997) han aplicado este tratamiento con éxito.

La figura 5.4 muestra el perfil de distribución de la suma de actividades de Ba^{2+} y Ca^{2+} frente a la actividad de CO_3^{2-} en uno de los experimentos realizados en este sistema. El perfil corresponde al momento de la nucleación y se ha señalado encima la posición de la zona de aparición de los primeros núcleos.

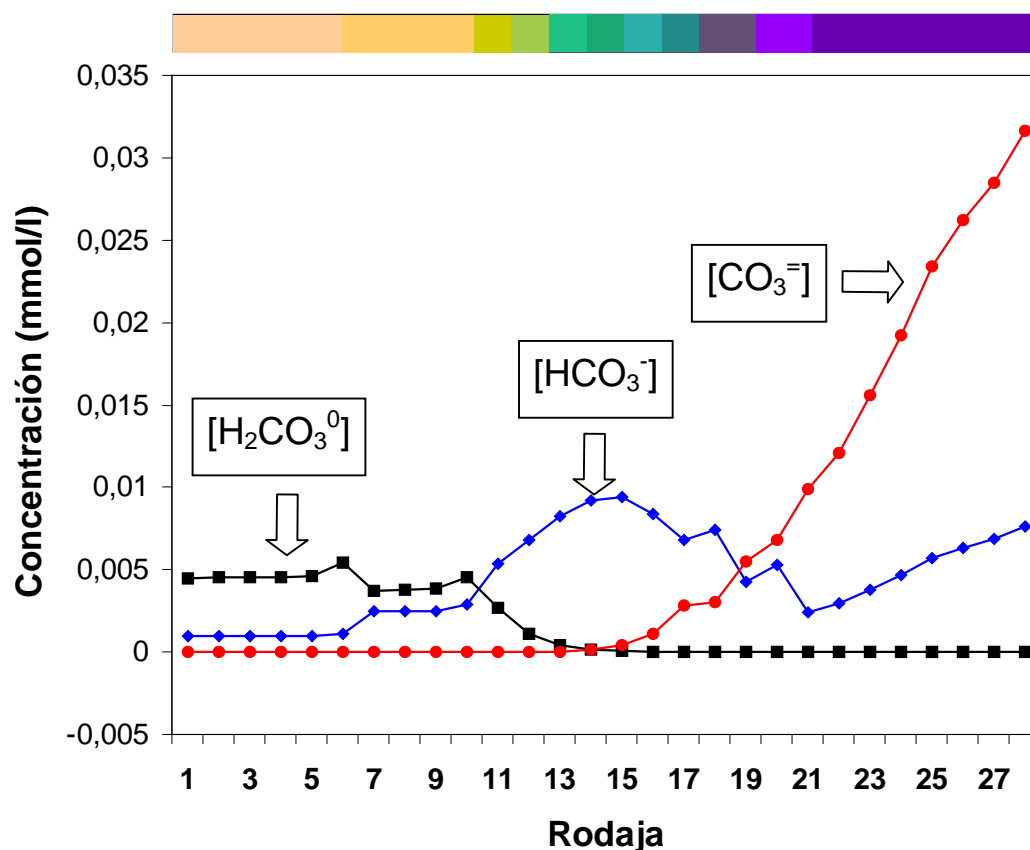


Figura 5.3. La concentración relativa de los distintos complejos del carbono, H_2CO_3^* , HCO_3^- y CO_3^{2-} , depende del pH. A bajos pHs, la especie dominante es H_2CO_3^* mientras que el CO_3^{2-} es la dominante a pHs altos. El HCO_3^- es la especie más abundante a pHs intermedios (BaCl_2 0,5M- CaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N).

Como se puede observar, la región de nucleación se sitúa exactamente en el lugar donde se cruzan ambos perfiles. Por tanto, el criterio de igualdad de rango puede aplicarse a la nucleación de $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ y $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ en un medio gel pues la nucleación se ha producido en zonas próximas al lugar donde la suma de las actividades de los iones positivos se aproxima a la del CO_3^{2-} . En este experimento, la relación $([\text{Ca}^{2+}] + [\text{Ba}^{2+}]) / [\text{CO}_3^{2-}]$ en las zonas próximas a la nucleación varía entre 2,46 (rodaja 18) y 0,69 (rodaja 20). En la región de nucleación el valor obtenido fue de 1,04 (rodaja 19). Estos valores caen dentro de un rango muy estrecho, sobre todo si se tiene en cuenta que a lo largo de la

columna se obtienen ordenes de magnitud para esta relación que varían entre 10^6 (rodaja 1) y 10^{-3} (rodaja 28).

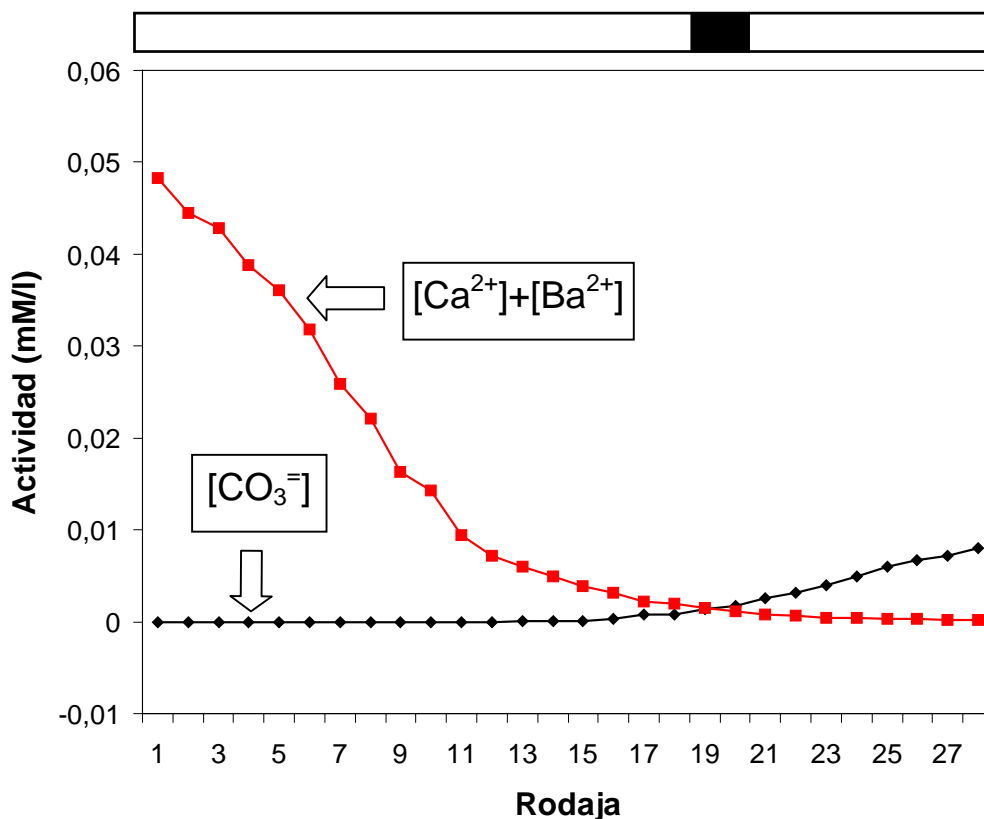


Figura 5.4 Perfiles de distribución de actividades de iones libres en el momento de la nucleación. Soluciones madre 0,5M de BaCl_2 , 0,5M de CaCl_2 y 0,5N de Na_2CO_3 .

La figura 5.5 resalta el alejamiento o proximidad de cada rodaja a la igualdad de rango. En el eje de ordenadas aparece representado el término $A/(A+B)$. La elección de A se realiza tras restar $([\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}])$ a $[\text{CO}_3^{2-}]$. Si el valor es negativo, entonces A es $([\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}])$ y B es $[\text{CO}_3^{2-}]$ y si resulta positivo, entonces A es $[\text{CO}_3^{2-}]$ y B es $([\text{Ba}^{2+}] + [\text{Ca}^{2+}])$. Un valor próximo a 0,5 representará por tanto, una máxima igualdad de rango. Por el contrario los valores próximos a 0, se alejan considerablemente de este parámetro.

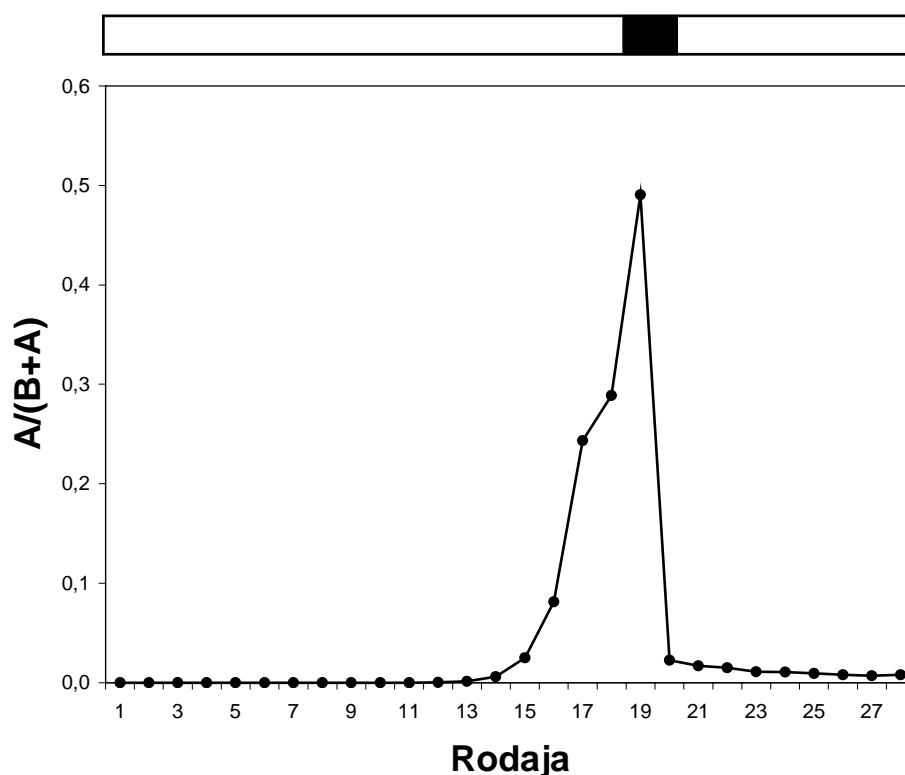


Figura 5.5. Las rodajas con un valor de $A/(B+A)$ cercanos a 0,5 indican una máxima aproximación a la igualdad de rango mientras la máxima desigualdad la mostrarán aquellas rodajas cuyo valor de $A/(B+A)$ sea próximo a 0.

5.3.3.- El problema de la sobresaturación en el sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$

En el capítulo 3 se discutió ampliamente la dificultad de crear un modelo termodinámico que establezca no ya las relaciones termodinámicas existentes entre las diferentes fases posibles del sistema $(\text{Ca,Ba})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, sino las propiedades termodinámicas de cada uno de sus posibles subsistemas. En esta situación carece de sentido intentar realizar un cálculo sistemático de la sobresaturación.

Sin embargo, a pesar de estas limitaciones, es posible realizar el cálculo de sobresaturación de la solución con respecto a aragonito, calcita y witherita. La figura 5.6 recoge estos cálculos.

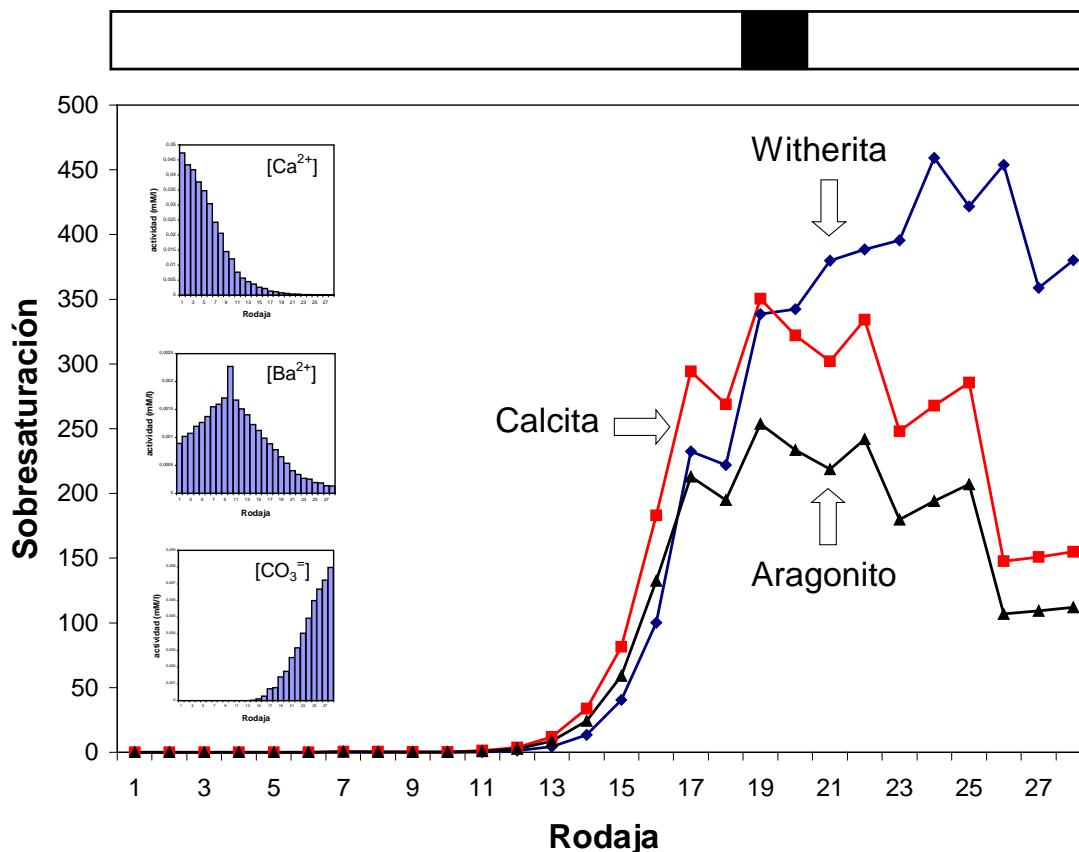


Figura 5.6 Perfiles de sobresaturación de la solución con respecto a la witherita, calcita y aragonito en el momento de la nucleación. La sobresaturación correspondiente a la rodaja donde se produce la nucleación (rodaja 19) es superior en cualquier caso a 250. En los recuadros de la izquierda se recogen los perfiles de actividad de los iones que participan directamente en el proceso de cristalización.

Puesto que en cualquier sistema $(\text{B,C})\text{A-H}_2\text{O}$ existe un rango, más o menos amplio, de composiciones del sólido para el cual la sobresaturación alcanzada por una determinada solución acuosa es mayor que la obtenida con respecto a los términos puros, se puede concluir que los máximos de las funciones de sobresaturación que una solución acuosa alcanza con respecto a todo el rango de composiciones de las soluciones sólidas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ ortorrómbica y $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ romboédrica son superiores a estos valores.

Se dan, por tanto, las condiciones más favorables para que la nucleación tenga lugar, es decir: alto grado de sobresaturación como condición necesaria pero no suficiente e igualdad de rango como escenario fisico-químico más favorable. La nucleación queda por tanto, plenamente justificada.

5.3.4.- Composición, estructura y morfología de los cristales

Los experimentos de cristalización realizados han proporcionado una gran variedad de cristales, tanto desde el punto de vista composicional como morfológico. Esta variedad no debe resultar sorprendente puesto que como se discutió en el apartado 3.2 son numerosas las fases que potencialmente pueden cristalizar en el sistema $(\text{BaCa})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$: CaCO_3 tipo calcita, CaCO_3 tipo aragonito, alstonita, paralstonita, benstonita, baritocalcita y witherita. En la tabla 5.III figuran las fases obtenidas en cada tipo de experimento. A pesar de la diversidad de fases formadas resulta posible encontrar ciertas pautas de cristalización y establecer relaciones concentración de reactivos-fases sólidas formadas.

TABLA 5.III Fases sólidas formadas en los experimentos de cristalización
(C=calcita, V=vaterita, B= $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, W=witherita)

SOLUCIÓN	CONCENTRACIONES INICIALES			FASES SÓLIDAS
	Cl_2Ca (M)	Cl_2Ba (M)	Na_2CO_3 (N)	
1	0,5	0	0,5	C, V
2	0,5	0,1	0,5	C,V
3	0,5	0,3	0,5	B
4	0,5	0,5	0,5	B
5	0,3	0,5	0,5	B
6	0,1	0,5	0,5	W
7	0	0,5	0,5	W

En los experimentos realizados a partir de concentraciones de reactivos CaCl_2 (0,5 M)- Na_2CO_3 (0,5 N) los primeros cristales formados fueron de calcita. Estos cristales romboédricos, limitados por caras $\{10\bar{1}4\}$ muestran morfologías típicas en tolva, con superficies limitadas por escalones que avanzan de borde a centro, como corresponde a un crecimiento producido por nucleación bidimensional (figura 5.7).

Si bien la calcita es la fase principal, la evolución del sistema conduce a veces a la formación de vaterita. Esta fase es hexagonal y pertenece al grupo espacial $P6_3/\text{mmc}$. La vaterita se presenta como agregados cristalinos constituidos por individuos lenticulares, con superficies muy rugosas y aristas muy redondeadas, lo que indica un crecimiento controlado por un mecanismo continuo. Estos agregados exhiben morfologías en “rosa” (figura 5.8). Conviene señalar que los cristales de vaterita formados son bastante escasos. De hecho, en buena parte de los experimentos realizados los cristales formados fueron exclusivamente de calcita.

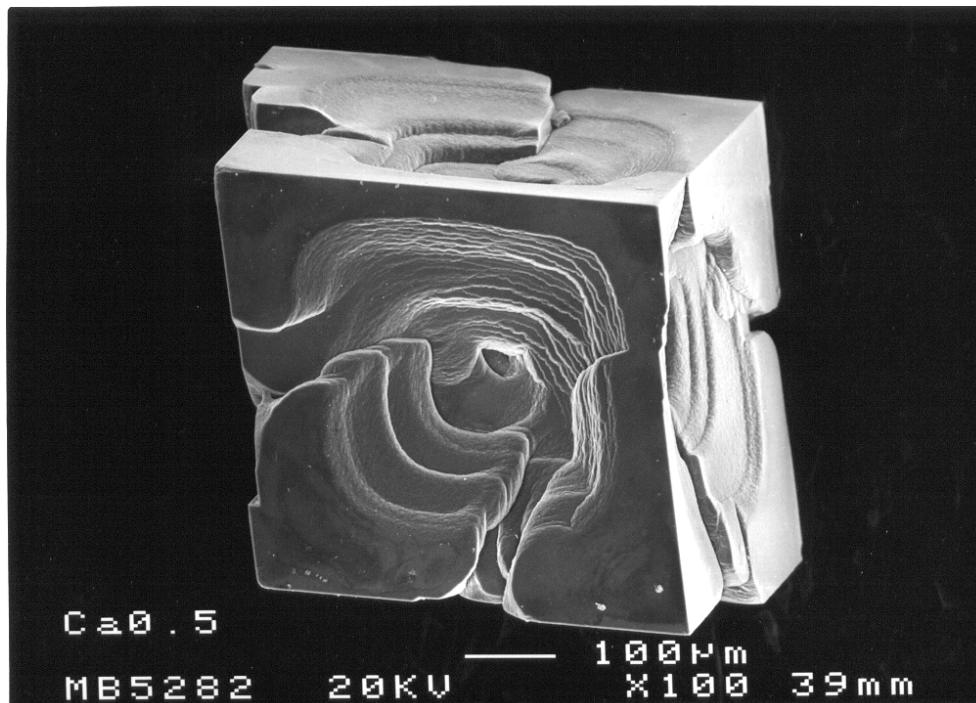


Figura 5.7. Imagen al microscopio electrónico de un cristal romboédrico de calcita limitado por caras $\{10\bar{1}4\}$.

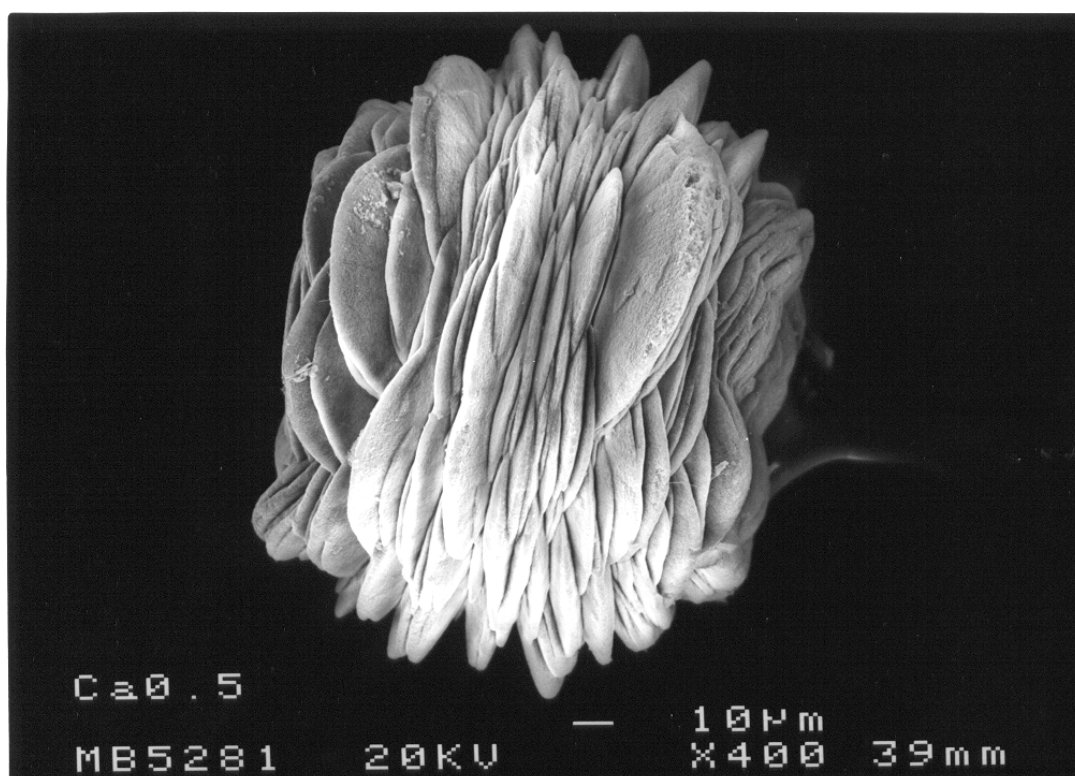
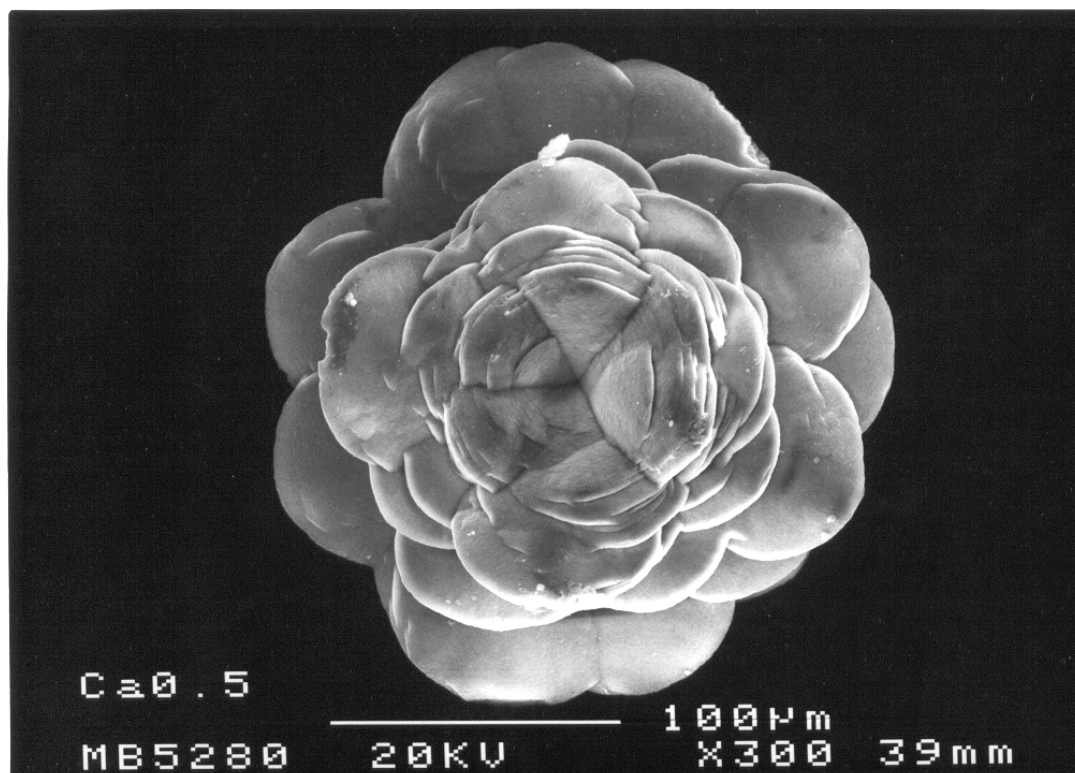


Figura 5.8. Imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de agregados de vaterita exhibiendo morfologías en “rosa” típicas.

Las fases formadas en los experimentos realizados a partir de las concentraciones $\text{CaCl}_2(0.5\text{M})$ - $\text{BaCl}_2(0.1\text{M})$ - Na_2CO_3 (0.5N) fueron nuevamente calcita y vaterita. Las imágenes de microscopio electrónico de barrido obtenidas (figuras 5.9a y 5.10) muestran como la presencia de bario en el medio de cristalización afecta sensiblemente a la morfología de los cristales de calcita. Los análisis de microsonda electrónica realizados sobre estos cristales confirman una relación entre la incorporación del bario y la morfología exhibida por los cristales: la apariencia de los cristales difiere más del romboedro de calcita cuanto mayor es el contenido de Ba en el cristal. La morfología de los cristales con contenido moderado en Ba (figura 5.9a) guarda cierta semejanza con la morfología de la calcita pura. En este caso, los extremos muestran facetas subparalelas que son el resultado de un proceso de crecimiento cuarteado (split growth). La región central está muy deprimida y muestra una hendidura que se ondula ligeramente hacia arriba y hacia abajo cada 60 grados, reproduciendo de esta manera la simetría del eje $\bar{3}$. Los cristales de calcita con mayor contenido en Ba son sensiblemente diferentes a los descritos anteriormente. Estos cristales muestran aristas completamente redondeadas y superficies mucho más rugosas. Sin embargo todavía se puede distinguir el eje $\bar{3}$ (ver figura 5.10).

Los análisis de refinamiento de parámetros de red parecen indicar que el bario se incorpora en mayor o menor grado en la estructura de la calcita. Estos datos revelan que es el eje c el que sufre mayor distorsión (Tabla 5.IV). La muestra 1 corresponde al análisis de cristales que son idénticos a los mostrados en la figura 5.7; la muestra 2 a los de la 5.9; mientras que la muestra número 3 corresponde a los de la figura 5.10.

Las figuras 5.9b y 5.10b muestran las correspondientes imágenes de electrones retrodispersados de los cristales de calcita rico en bario. Estas imágenes revelan que, a pesar de su aspecto externo, los individuos son básicamente monocristalinos. En el primer caso (figura 5.9), el cristal muestra un zonado de tipo sectorial mientras que el segundo caso (figura 5.10) el cristal parece desarrollar un zonado de tipo oscilarorio. En ambos casos se aprecia un

enriquecimiento en Ba desde el centro de los cristales hacia los bordes del mismo.

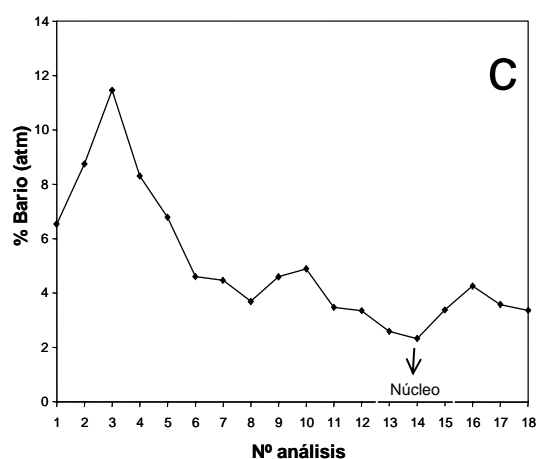
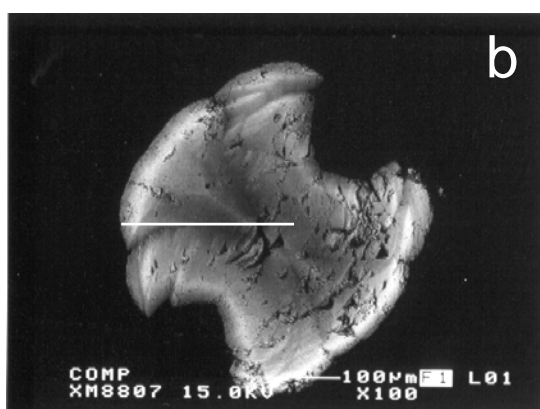
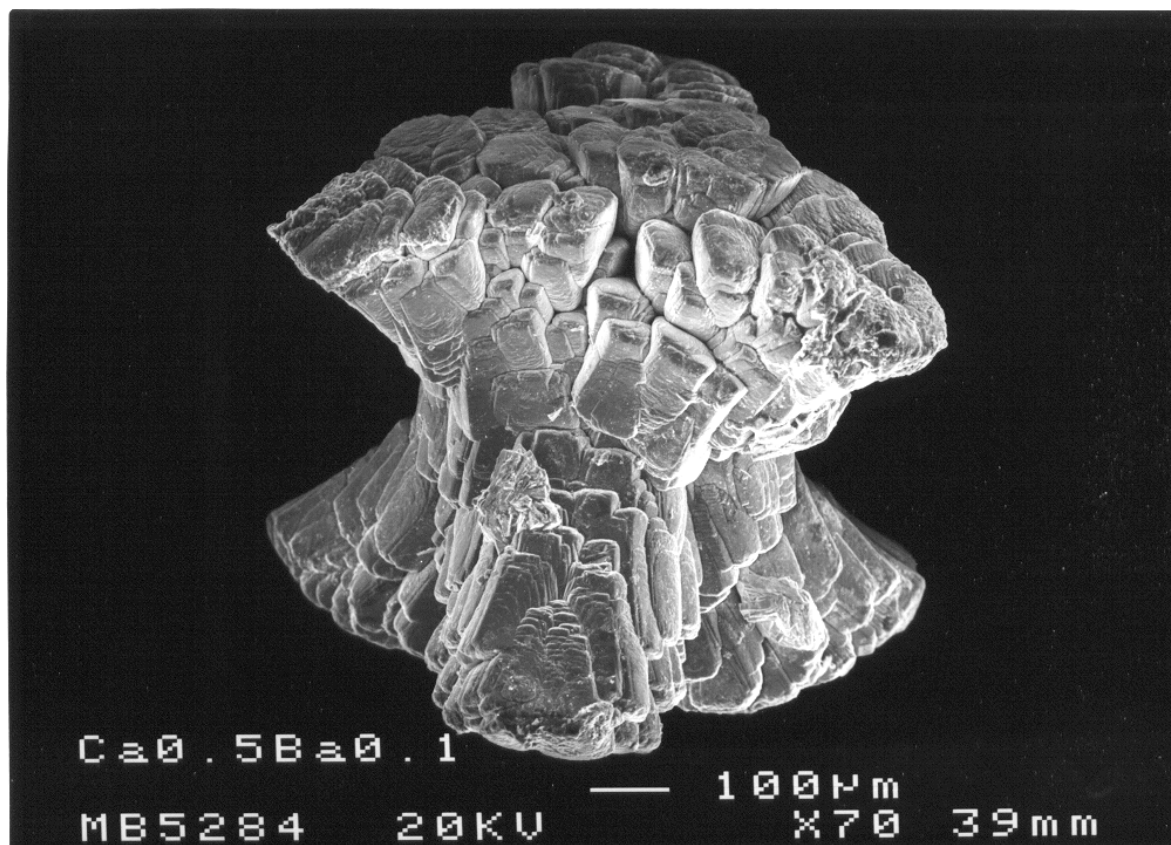


Figura 5.9. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de calcita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de una sección de un cristal similar. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,1M- Na_2CO_3 0,5N.

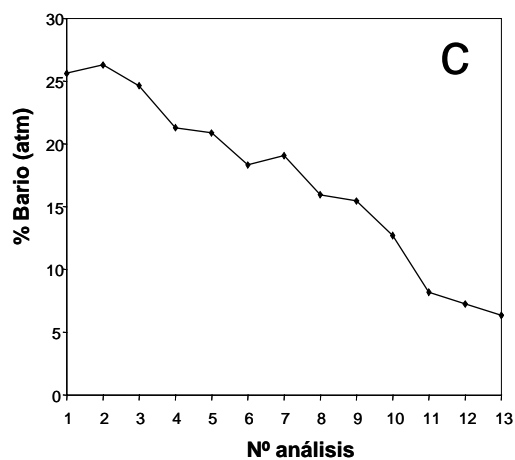
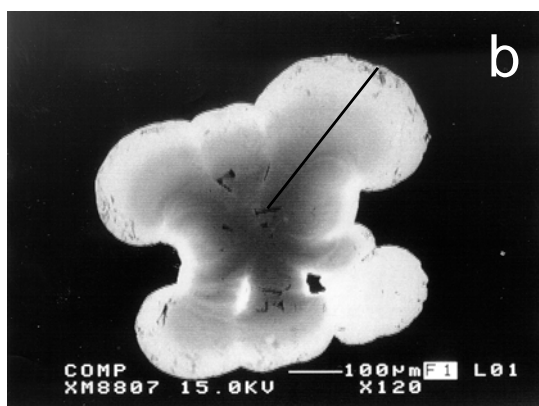


Figura 5.10. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de calcita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de una sección de un cristal similar. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,1M- Na_2CO_3 0,5N.

Los agregados de vaterita están formados también por láminas lenticulares (figura 5.11). Estas láminas son mucho más pequeñas que las anteriormente descritas. El refinamiento de parámetros realizados en estos agregados no revela diferencias significativas con respecto a la vaterita pura (Tabla 5.IV).



Figura 5.11. Imágenes obtenidas con un microscopio electrónico de barrido de agregados de vaterita. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,1M- Na_2CO_3 0,5N.

Los cristales crecidos a partir de soluciones acuosas ricas en bario y pobres en calcio es decir, $\text{BaCl}_2(0.5\text{M})$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3(0.5\text{N})$ y $\text{CaCl}_2(0.1\text{M})$ - $\text{BaCl}_2(0.5\text{M})$ - $\text{Na}_2\text{CO}_3(0.5\text{N})$ fueron cristales de witherita. Los cristales formados en ausencia de calcio cristalizan como pequeños esferulitos constituidos por un gran número de individuos muy elongados. A partir de ellos se desarrollan ramas muy finas de aristas curvas que muestran una gran rugosidad superficial. Estas ramas a menudo se bifurcan y ofrecen un aspecto dendrítico. Por otra parte, la presencia de calcio provoca la formación de esferas delimitadas por superficies muy rugosas (5.12a). Los análisis de microsonda revelan nuevamente la relación existente

entre composición y morfología. La figura 5.12b muestra una imagen de electrones retrodispersados de un cristal de witherita rico en calcio.

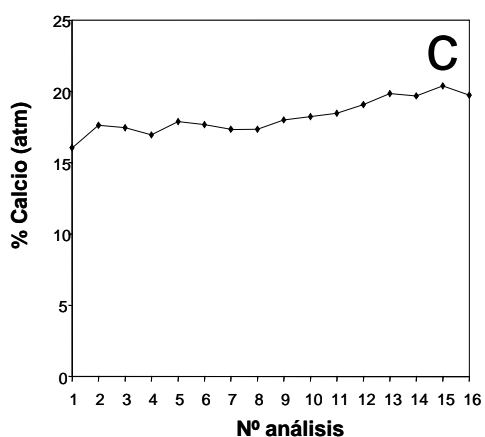
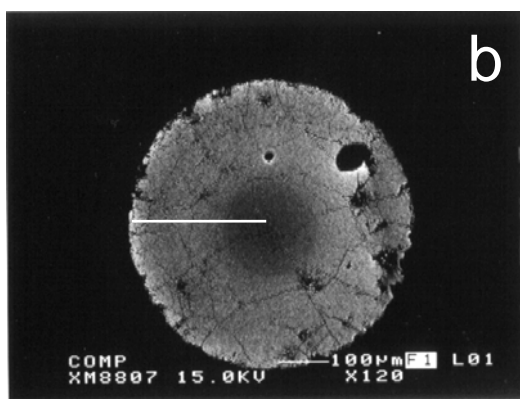
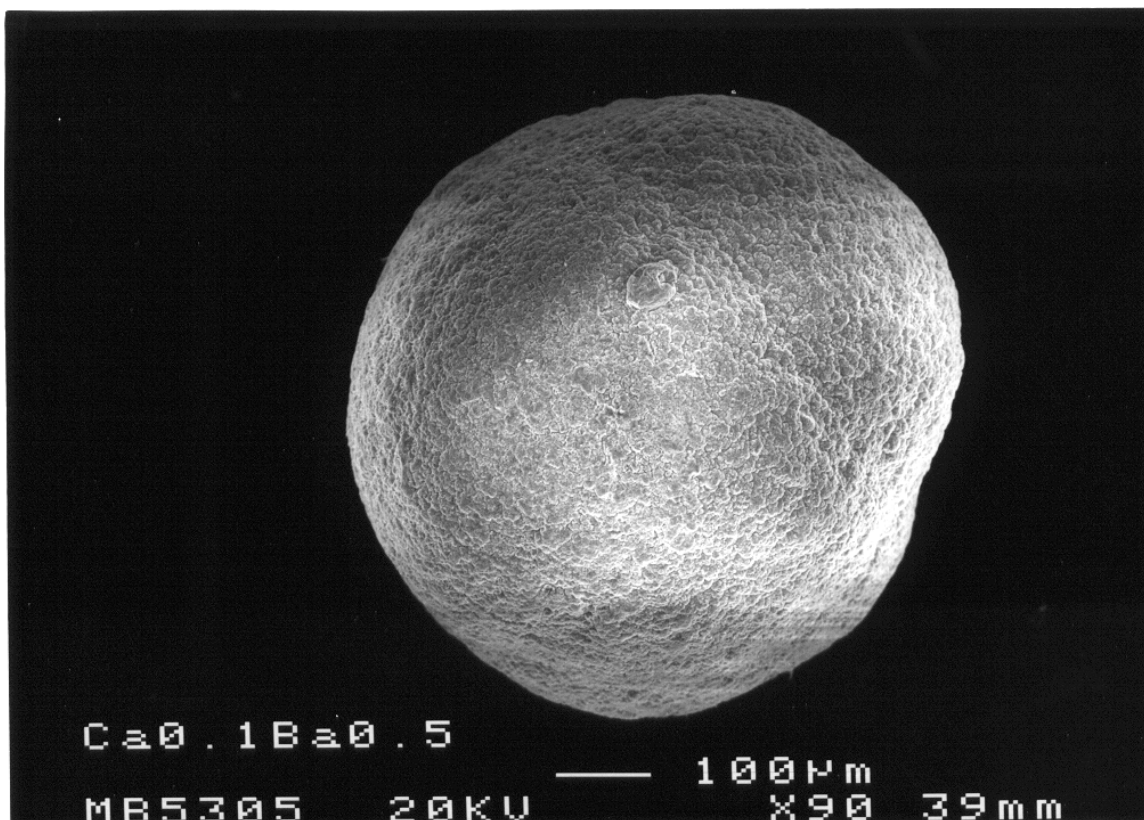


Figura 5.12. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de witherita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de una sección de un cristal de witherita. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica. Soluciones madre: CaCl_2 0,1M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N.

TABLA 5.IV. Refinamiento de parámetros de red

Muestra	Fase	Parámetros de red (Å)		
		<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1 (5.7)	Calcita Pura	4,9895	4,9895	17,0679
2 (5.9)	Calcita (9% Ba atm)	4,9886	4,9886	17,0869
3 (5.10)	Calcita (20% Ba atm)	4,9954	4,9954	17,1074
4 (5.8)	Vaterita Pura	7,15	7,15	16,94
5 (5.11)	Vaterita con Bario	7,153	7,153	16,936

Los cristales obtenidos en experimentos realizados con concentraciones intermedias (soluciones 3, 4 y 5) son bien distintos a los descritos anteriormente. Estas diferencias no son solamente de tipo morfológico o composicional: las fases formadas son además distintas. Así, los picos de difracción obtenidos en los distintos análisis corresponden a la benstonita y la baritocalcita. En las figuras 5.13, 5.14, 5.15 y 5.16, se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopio electrónico de barrido, así como de electrones retrodispersados realizados sobre cristales pulidos. En algunas de las figuras se muestran análisis composicionales realizados con la microsonda electrónica.

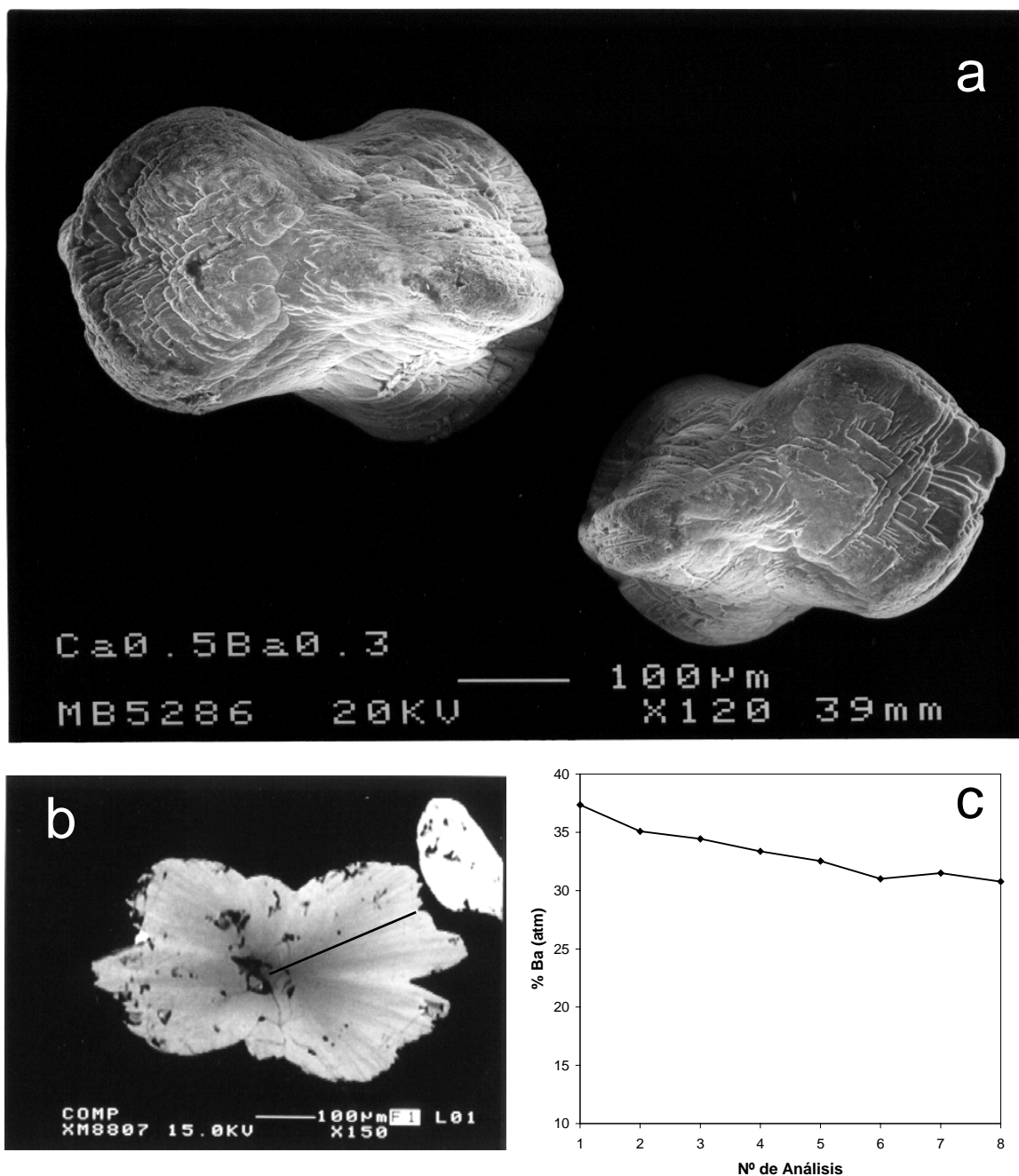


Figura 5.13. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de unos cristales de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, probablemente baritocalcita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de la sección de un cristal similar. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,3M- Na_2CO_3 0,5N.

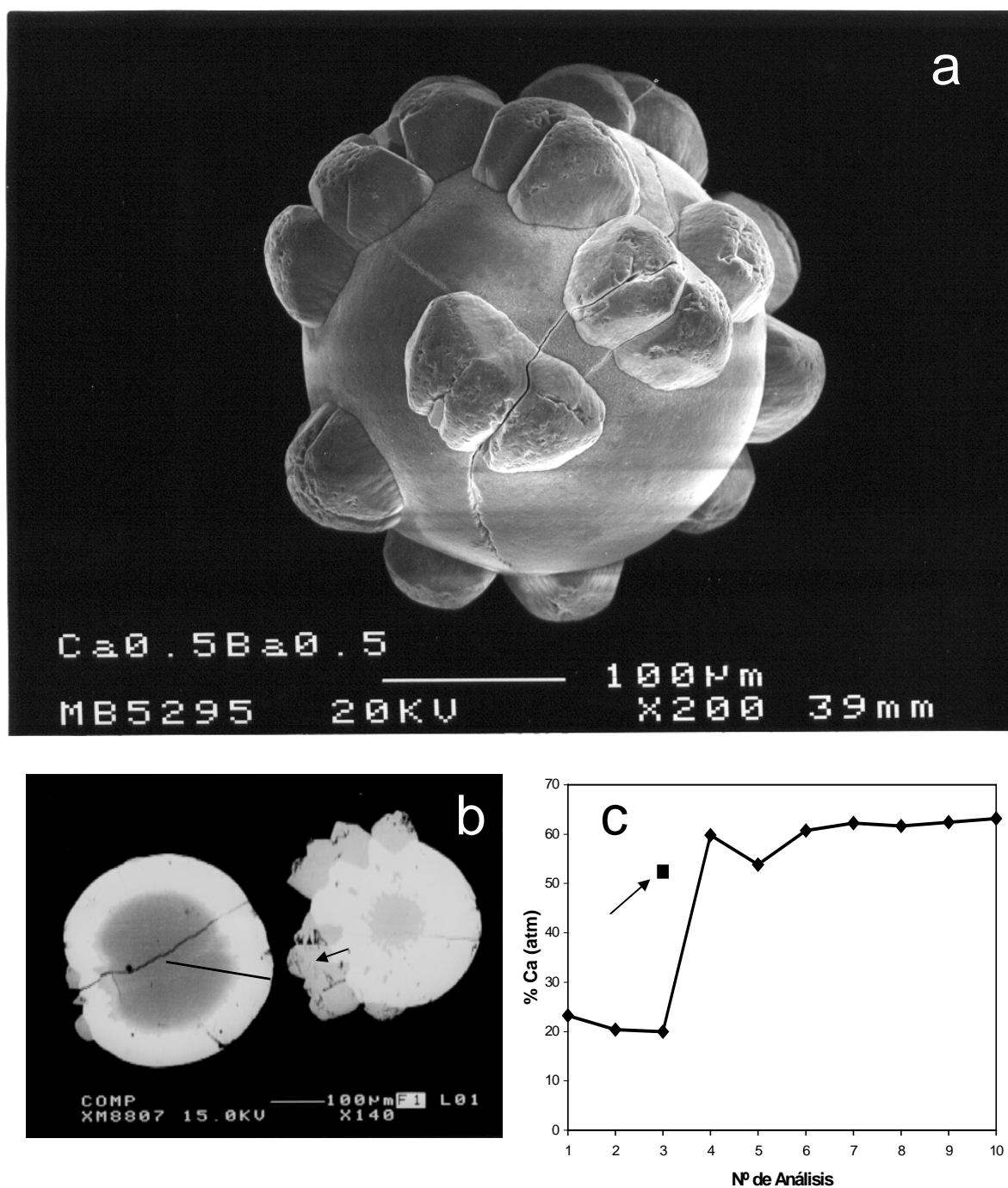


Figura 5.14. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, probablemente benstonita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de una sección de un cristal similar. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N.

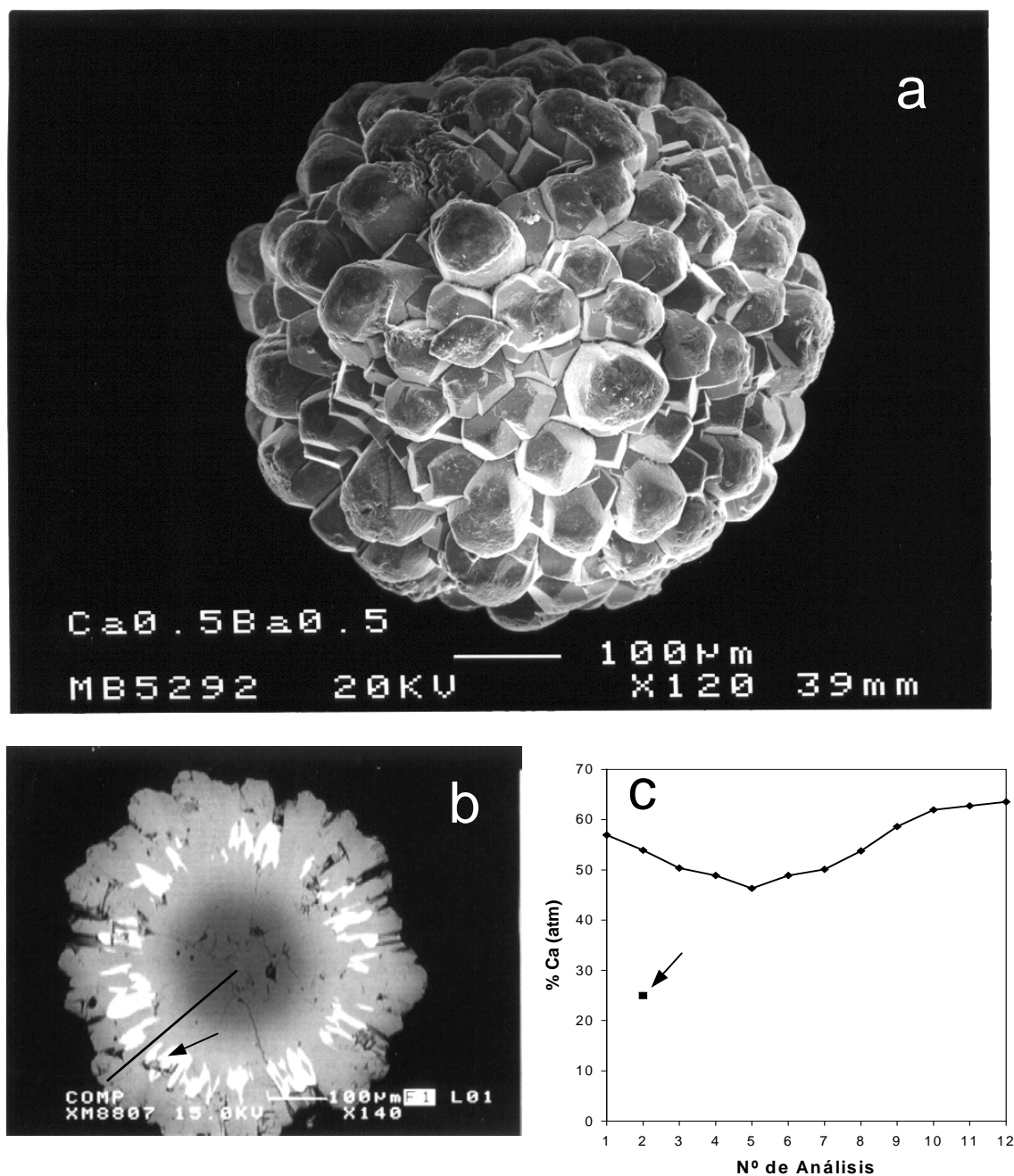


Figura 5.15. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$, probablemente baritocalcita. (b) Imagen de electrones retrodispersados de la sección de un cristal similar. (c) Perfil composicional obtenido con microsonda electrónica (c). Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N.

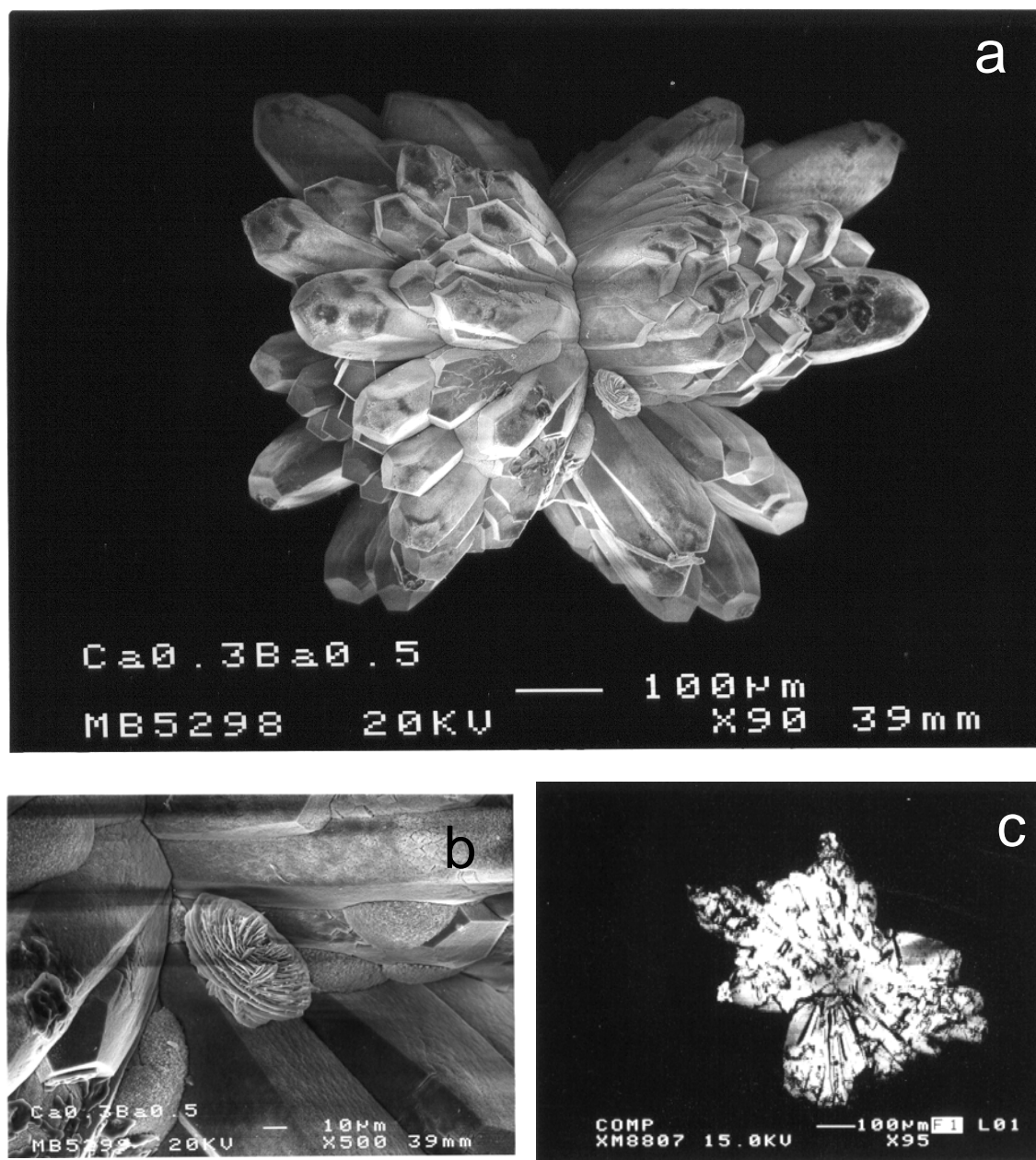


Figura 5.16. (a) Imagen de microscopio electrónico de barrido de un cristal de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$. (b) Detalle de agregados de vaterita. (c) Imagen de electrones retrodispersados de la sección de un cristal similar. Soluciones madre: CaCl_2 0,5M- BaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N.

Como resumen de los resultados presentados en esta sección, puede decirse que existe una relación directa entre la composición de la solución acuosa y la conducta de cristalización. En aquellos experimentos realizados a partir de soluciones con muy distintas concentraciones de los reactivos que aportan los cationes (soluciones 2 y 6) las fases obtenidas son siempre carbonatos simples de tipo $(\text{Ca,Ba})\text{CO}_3$. Para concentraciones similares de los reactivos (soluciones 3, 4 y 5) las fases obtenidas son, principalmente, sales dobles de tipo $\text{CaBa}(\text{CO}_3)_2$ con una relación Ca/Ba variable. Por otra parte, la incorporación de Ba en calcita (figura 5.9 y 5.10) y Ca en la witherita (figura 5.10) altera substancialmente la morfología de las fases formadas. Además se ha observado una relación directa entre la proporción $\text{Ca}^{2+}/\text{Ba}^{2+}$ presente en la solución y la composición de las distintas fases sólidas formadas. Es importante señalar que tanto la densidad de nucleación como el tiempo de espera para la formación de los núcleos ha sido similar en todos los experimentos. Por último, no se ha observado ninguna relación entre el tamaño de los cristales y su composición.

5.4.- Discusión

Con el fin de dar continuidad a la exposición de los resultados obtenidos, algunos aspectos puntuales expuestos en el apartado anterior se justificaron inmediatamente después de su exposición. En este apartado se discutirán de forma más general estos resultados.

5.4.1.- Sobresaturación

Los altos valores de sobresaturación obtenidos con respecto a las fases puras, y por extensión, con respecto a las distintas soluciones sólidas se puede justificar si se tienen en cuenta varias consideraciones. En primer lugar, la metaestabilidad guarda una relación inversa con la solubilidad. Ello se debe a que en soluciones de sustancias débilmente solubles, las partículas del soluto están relativamente distantes una de otras y para que la probabilidad de nucleación sea alta es necesario alcanzar altos valores de sobresaturación (Walton, 1969).

Por otra parte, existe otra justificación de carácter cinético. En sistemas donde las condiciones de crecimiento no son estables en el tiempo ni espacialmente homogéneas, como es el caso de los sistemas de difusión-reacción, para poder abordar correctamente el problema de la sobresaturación es imprescindible conocer la historia evolutiva del medio y, por tanto, se deben establecer parámetros que reflejen esta evolución. En este sentido un parámetro fundamental es la velocidad de sobresaturación, que se puede expresar como (Prieto et al., 1991; 1994):

$$V_{\beta} = \frac{\delta\beta}{\delta t} \quad (5.1)$$

donde β es la sobresaturación y t es el tiempo.

En situaciones donde la sobresaturación, así como otros parámetros relacionados, cambian rápidamente, el concepto de sobresaturación “crítica”, utilizado habitualmente en la teoría clásica de la nucleación, resulta ambiguo. Mientras que en sistemas homogéneos la sobresaturación “crítica” depende fundamentalmente de la naturaleza del soluto y del disolvente y, por tanto, muestra un valor determinado para una configuración dada del sistema, en sistemas no homogéneos el grado máximo de sobresaturación que se puede alcanzar antes de que la nucleación comience no tiene un único valor. Este parámetro, denominado sobresaturación “umbral”, está íntimamente ligado a la cinética del sistema y por tanto a parámetros como el tamaño de poro, las concentraciones iniciales, así como a otros parámetros utilizados habitualmente en el tratamiento de sistemas dinámicos, los cuales no pueden ser obviados (Prieto et al., 1994).

Así, ha quedado determinado experimentalmente que cuanto mayor es la velocidad de sobresaturación V_{β} , mayor es el valor de la sobresaturación “umbral”, β_{um} . Sin embargo, esta relación no es evidente.

Prieto et al. (1994) y Putnis et al. (1995) extendieron las relaciones semiempíricas establecidas por Nývlt (1968) para sistemas en los que la sobresaturación se alcanza por sobreenfriamiento de una solución saturada al caso de la cristalización en sistemas difusión reacción. Las relaciones entre velocidad de sobresaturación y sobresaturación “umbral” que plantearon estos autores se ajustan a la ecuación:

$$R_{\beta}=K(\beta_{um})^m \quad (5.2)$$

donde K_n y m son coeficientes empíricos que dependen de la naturaleza de la sustancia que precipita. En general se puede decir que existe una relación universal, aplicable a cualquier tipo de sistema donde la sobresaturación evoluciona con el tiempo, cuya forma es:

$$\text{Velocidad de Sobresaturación} \propto (\text{Sobresaturación umbral})^m \quad (5.3)$$

La velocidad de creación de sobresaturación es, precisamente, el parámetro responsable de los altos valores de sobresaturación que alcanzan este tipo de sistemas.

5.4.2.- Composición de los núcleos

Cualquier explicación que intente justificar la composición de los núcleos formados y su posterior evolución composicional precisa de un modelo termodinámico de referencia que prediga el comportamiento de cristalización en el equilibrio. De esta manera resultaría posible cuantificar las desviaciones del sistema real con respecto al modelo de referencia y, eventualmente, justificarlas en función de las propiedades específicas del medio de cristalización (composición, dinámica de transporte etc). La ausencia de un modelo termodinámico completo para este sistema dificulta esta tarea. Sin embargo, a pesar de estos problemas, es posible justificar de forma cualitativa el

comportamiento de cristalización y la evolución composicional de alguna de las fases cristalizadas.

Los cristales de witherita formados muestran una composición en calcio siempre superior a 15% (atómico). Sin embargo, tal como se analizó en el apartado 3.2, referente a la termodinámica del sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, la solubilidad entre aragonito y witherita es muy limitada ($a_0 \geq 4$). Estas discrepancias entre valores analíticos y los inicialmente previsibles pueden explicarse si se consideran la alta sobresaturación alcanzada en el sistema.

Un valor del coeficiente de reparto igual o próximo al determinado por el equilibrio termodinámico sólo se podrá esperar si el crecimiento se produce muy lentamente y cerca del equilibrio. En esta situación, las unidades de crecimiento tienen tiempo para incorporarse al sólido en la proporción que resulte energéticamente más favorable al mismo. Sin embargo, a altas sobresaturaciones, superiores a un valor crítico, el mecanismo de crecimiento predominante es de tipo continuo. En esta situación, las superficies se vuelven muy rugosas y, por tanto, pueden incorporar unidades de crecimiento prácticamente en cualquier posición. En estas circunstancias, la selección de unidades de crecimiento por parte del substrato es limitada, y la partición preferencial se ve amortiguada. Como resultado de este proceso, el coeficiente de distribución efectivo tiende a aproximarse a la unidad con lo que el hueco de miscibilidad tiende a reducirse (Chernov, 1984; Prieto, 1997).

Estos resultados son probablemente extensibles al resto de soluciones sólidas.

5.4.3.- Evolución composicional de los cristales.

Los cristales crecidos, lejos de mantener su composición constante durante el crecimiento, sufren con frecuencia una evolución en su quimismo. Cuando se trata de soluciones sólidas ideales, la diferencia de producto de solubilidad

condiciona en gran medida esta evolución. Así, cuando los productos de solubilidad de los extremos puros tienen valores próximos, la curvatura del diagrama de equilibrio es muy pequeña, lo que implica una débil partición preferencial a favor de uno de los dos iones. La influencia de los factores cinéticos aproxima el coeficiente de distribución a 1. Es de esperar que el aporte continuo de unidades de crecimiento mantenga un alto nivel de sobresaturación. En consecuencia el camino de la reacción siempre se situara entre las curvas de Roozeboom termodinámica y la recta que define un coeficiente de distribución igual a la unidad. Dado que la composición del fluido se modifica muy ligeramente, la composición del cristal será bastante homogénea. Por el contrario, en sistemas donde los productos de solubilidad de los extremos puros difieren en varios órdenes de magnitud, el comportamiento del sistema es muy diferente pues solo un pequeño rango de composiciones de la solución acuosa está en equilibrio con soluciones sólidas intermedias. Dentro de este rango, pequeñas variaciones en la composición del fluido se traducen en grandes cambios en la composición de la solución sólida. Por tanto, el consumo preferente de uno de los cationes puede producir un empobrecimiento de la solución acuosa en este ion hasta que en algún momento el camino de la reacción llegue a la zona crítica de la curva, produciéndose un cambio sustancial en la composición del núcleo, lo que genera un zonado concéntrico de muy alto gradiente. De la misma manera, cualquier causa que provoque fluctuaciones menores en la composición del fluido en esta región generará zonados de tipo oscilatorio (Fernández-González, 1996; Prieto et al., 1997).

La solución sólida $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$, ortorrómbica se caracteriza porque los productos de solubilidad de sus extremos puros, aragonito y witherita, son similares. Sin embargo, la presencia de un enorme hueco de miscibilidad produce un efecto similar al descrito en el caso de soluciones sólidas ideales. En este caso, no existe ningún rango de composiciones de la solución acuosa en equilibrio con soluciones sólidas intermedias (figura 3.5) y el comportamiento bimodal es, al menos en teoría, posible. La composición prácticamente homogénea de los cristales revelada por unos perfiles de concentración de bario,

con cambios muy pequeños y graduales del centro al borde del cristal se puede justificar si se tiene en cuenta que la fracción de actividad del Ba^{2+} va a ser elevada en el momento de la nucleación. Puesto que la trayectoria evolutiva del sistema depende de la composición del fluido en el momento de la nucleación y dado que la composición del fluido se va a modificar muy poco durante el proceso de crecimiento, el resultado final debe ser un cristal homogéneo.

La conducta bimodal observada en los cristales $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ debe explicarse según los modelos de cristalización semejantes a los arriba descritos. Sin embargo, la ausencia de modelos termodinámicos impide justificar adecuadamente este comportamiento.

Por otra parte, la existencia de zonado oscilatorio en cristales de calcita (figura 5.9) puede deberse a la enorme diferencia en el producto de solubilidad entre los dos extremos de la solución sólida (ver tabla 3.I y 3.II).

5.4.4.- Morfología

Las morfologías de los cristales de calcita pura observadas, limitadas en todos los casos por caras $\{10\bar{1}4\}$, se pueden justificar si se considera la distribución de PBCs en la estructura de esta fase. Como ya se comentó en el apartado 4.3, la estructura de la calcita posee tres familias de PBCs, a lo largo de las direcciones $\langle\bar{4}41\rangle$, $\langle 2\bar{2}1\rangle$, y $\langle 010\rangle$. Estas PBCs definen cuatro caras F: $\{0001\}$, $\{10\bar{1}4\}$, $\{01\bar{1}2\}$ y $\{11\bar{2}0\}$ (Heijnen, 1985), de las cuales la más estable es precisamente la cara $\{10\bar{1}4\}$, que contiene a las tres PBCs. Por tanto, las morfologías obtenidas coinciden con la prevista de acuerdo con la teoría de Hartman y Perdok (1955). Los detalles de estas morfologías también se pueden explicar basándose en la distribución de PBCs en la cara $\{10\bar{1}4\}$. Como ya se ha comentado en el apartado 5.3.4, la calcita muestra crecimiento en tolva sobre la cara $\{10\bar{1}4\}$. En la superficie de esta cara se distinguen dos aristas rectas y bien

definidas, mientras que las otras dos aristas muestran un aspecto más curvado y discontinuo. Estas aristas son paralelas a las direcciones $\langle \bar{4} 41 \rangle$ y coinciden, por tanto, con dos conjuntos de PBCs $\langle \bar{4} 41 \rangle$ no paralelos pero simétricamente equivalentes. Como se recordará, las PBCs paralelas a $\langle \bar{4} 41 \rangle$ son cadenas de enlaces relativamente rectos, mientras que las correspondientes a las otras dos familias de PBCs son más onduladas. Estas últimas avanzarán con una mayor velocidad y tenderán a desaparecer durante el crecimiento de la cara. Este razonamiento es coherente con las características de la superficie de las caras $\{10\bar{1}4\}$, que muestra escalones paralelos a las dos direcciones de PBCs $\langle \bar{4} 41 \rangle$ simétricamente equivalentes. Las dos aristas rectas se relacionan entre sí mediante un plano de deslizamiento de tipo c, y lo mismo ocurre con las dos aristas curvas. Sin embargo, no hay ningún elemento de simetría que relacione las aristas rectas con las curvas. Los rincones de crecimiento existentes sobre cada tipo de aristas tampoco tienen las mismas características (ver figura 4.41), por lo que su velocidad de avance será diferente. Las aristas que avanzan más lentamente aparecerán rectas y mejor definidas al final de proceso de crecimiento. La distribución de aristas rectas y curvas en los cristales de calcita obtenidos reproduce la simetría del eje $\bar{3}$ que corre a lo largo de c.

La incorporación de bario en la estructura de la calcita tiene efectos importantes sobre la morfología de los cristales y tanto más evidentes cuanto mayor es la incorporación. La figura 5.9 muestra la morfología típica de un cristal de calcita con un contenido moderado de Ba (< 12% atómico). En el cristal se reconoce claramente la simetría del eje $\bar{3}$. Las formas predominantes en el cristal son $\{0001\}$ y unas caras de romboedro inclinado que pueden corresponder a la forma $\{02\bar{2}1\}$. Esta última cara muestra una superficie irregular, llena de escalones. El cristal presenta signos claros de crecimiento cuarteado (split growth).

La figura 5.10 muestra la morfología tipo de un cristal de calcita con un alto contenido de bario (entre 10% y 25% atómico). También en este cristal se

reconoce la simetría del eje $\bar{3}$. Sin embargo, el cristal está constituido por superficies curvas e irregulares, sin distinguirse ninguna superficie plana.

La incorporación de Ba en la estructura de la calcita modifica las velocidades relativas de crecimiento de las caras y favorece la aparición de morfologías complejas, con superficies irregulares, curvas, caras no singulares, etc. La distorsión que debe provocar la incorporación del Ba en la red de la calcita podría explicar el intenso crecimiento cuarteado que muestran los cristales.

Los agregados de cristales lenticulares de vaterita en “rosas” (figura 5.8) muestran características morfológicas típicas de crecimiento mediante un mecanismo continuo, con aristas curvas, caras no singulares y superficies rugosas en general. Este mecanismo de crecimiento es coherente con la formación de esta fase en condiciones de muy alta sobresaturación, como corresponde a una fase que no posee campo de estabilidad y cristaliza metaestablemente.

La comparación de las morfologías típicas de la witherita pura y de la witherita con un cierto contenido de calcio muestra que la entrada de calcio en la red inhibe el desarrollo de individuos en los esferulitos. De esferulitos ramificados se pasa a morfologías esféricas, sin ningún individuo definido. En cualquier caso, las morfologías son típicas de crecimiento continuo bajo condiciones de alta sobresaturación.

Las morfologías de los individuos de $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ formados a partir de soluciones acuosas con composición BaCl_2 0,5M- CaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N (figuras 5.14 y 5.15) hay que interpretarlas en función de la evolución que sufre la sobresaturación una vez iniciado el crecimiento. Esta evolución es el resultado del balance entre el aporte de unidades de crecimiento como consecuencia de la transferencia de masa, y el consumo debido al propio crecimiento. Las altas sobresaturaciones alcanzadas en el momento de la nucleación y en las primeras etapas del crecimiento cristalino pueden justificar el desarrollo de individuos

esféricos, típicos de un mecanismo de crecimiento continuo. Sin embargo, durante esta evolución, llega un momento en el que el consumo de unidades de crecimiento supera al aporte de las mismas. Ello provoca un descenso del nivel de sobresaturación y, por tanto, una transición en el mecanismo de crecimiento (Sunagawa, 1987), que pasa a estar dominado por la nucleación bidimensional. Este cambio en el mecanismo de crecimiento explica la individualización de pequeños cristallitos más o menos poliédricos.

La transición en el mecanismo de crecimiento ocurre antes en los individuos cristalinos formados a partir de soluciones con menor contenido en Ca (figura 5.16). Como resultado de esta rápida transición, se obtienen esferulitos formados por agregados de individuos cristalinos elongados y con caras mejor definidas.

Los cristales crecidos a partir de soluciones BaCl_2 0,3M- CaCl_2 0,5M- Na_2CO_3 0,5N corresponden a la fase baritocalcita. Un ejemplo típico se muestra en la figura 5.13. Como se puede observar, los cristales muestran aristas redondeadas, caras no singulares, superficies muy rugosas y signos de crecimiento cuarteado. Las características morfológicas indican que el crecimiento se produjo por un mecanismo continuo, coherente con la alta sobresaturación del sistema. La forma de “cacahuete” refleja la simetría del eje binario de la baritocalcita

-6-

DISCUSIÓN

En los experimentos de cristalización del sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ llevados a cabo en medio gel se formaron fundamentalmente cuatro fases: calcita, que admitió en su estructura hasta un 25% de Ba, witherita, que admitió en su estructura hasta un 20% de Ca, y dos carbonatos dobles que pueden presentar orden Ca-Ba, baritocalcita y benstonita. Las características composicionales observadas durante la realización de este trabajo son aspectos que merecen ser discutidos con cierto detalle. En primer lugar, y como referencia, es necesario mencionar que el comportamiento de cristalización tiene algunos puntos en común con el observado por González-Martín (1997) y Fernández-González (1996) en el caso de los sistemas $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3$ y $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$, respectivamente. En el sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, cuando la concentración de Sr en la solución madre es baja se forma calcita, que incorpora Ca en su estructura en una pequeña proporción (12%). Esta entrada de calcio es mayor que la que se podría esperar de acuerdo con la termodinámica. La misma situación se produce en el sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ cuando la concentración de Ba en la solución madre es baja. Por otro lado, en el sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, cuando se incrementa la concentración de Sr en la solución acuosa, se forma la solución sólida aragonito-estroncianita. Esta solución sólida es subregular y tiene un extenso hueco de miscibilidad. Sin embargo, en su cristalización en geles se forman términos no previstos por la termodinámica que abarcan todo el rango composicional. Tanto la mayor incorporación de Sr en la calcita como la desaparición del hueco de miscibilidad en la solución sólida aragonito-estroncianita han sido explicados por González Martín (1997) como consecuencia de la alta sobresaturación que se alcanzaba durante la cristalización en geles. En el caso de la cristalización en el sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3$, se observó también un incremento en la solubilidad de Ca en la estructura de la witherita con respecto a lo previsto por la termodinámica pero, sin embargo, las composiciones intermedias correspondieron a sales dobles y no a miembros de la serie aragonito-witherita. Similares diferencias se pueden encontrar en el sistema $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$. En este caso, la termodinámica también predice un extenso hueco de miscibilidad en la solución sólida calcita-rodocrosita, que abarca el rango $0,186 > X_{\text{CaCO}_3} > 0,734$. Además, se ha sugerido,

la existencia como fase estable del carbonato doble ordenado kutnahorita, $\text{MnCa}(\text{CO}_3)_2$, con estructura tipo dolomita. Los experimentos de Fernández-González y Prieto (2000) muestran que se forman todos los términos intermedios de la solución sólida calcita-rodocrosita y no evidencian la formación de ningún carbonato doble ordenado. Aunque los sistemas estudiados presentan diferencias termodinámicas importantes, en todos ellos la alta sobresaturación alcanzada en los experimentos en geles reduce en gran medida, y en el caso de las soluciones sólidas aragonito-estroncianita y calcita-rodocrosita completamente, el hueco de miscibilidad previsto. Esta conducta es comparable a la observada en distintas soluciones sólidas ideales crecidas en geles (Fernández-González, 1996, Prieto et al., 1997), caracterizada por coeficientes de reparto efectivos más próximos a la unidad cuanto mayor es el grado de alejamiento del equilibrio del sistema. De todos modos, en el caso de soluciones no ideales, el comportamiento de detalle es más variado como consecuencia de unas más complejas relaciones de fase.

Los resultados obtenidos en la cristalización del sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en geles parecen apoyar el que en la solución sólida $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ coexistan dos tendencias, por un lado la tendencia a la separación en dos fases, ricas en los términos extremos, y la tendencia al orden, que determinaría la formación de una fase ordenada para composiciones intermedias. Este comportamiento es el que se ha observado en los experimentos de geles cuando se han empleado relaciones Ca/Ba en la solución de partida próximas a la unidad. Esta doble tendencia es coherente con la descripción termodinámica de la solución sólida $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$, desarrollada en el apartado 3.2. Como ya se comentó, a partir de los resultados experimentales de Tesoriero y Pankow y el valor del K_s sugerido por Sverjensky para el BaCO_3 romboédrico, se estima un valor de a_0 para esta solución sólida de $-5,30$, que implicaría que la solución sólida tiene tendencia al orden. Por otro lado, la limitada entrada de Ba en la estructura de la calcita, junto con la gran diferencia de tamaño de los radios iónicos de Ba^{2+} y Ca^{2+} , sugieren que se trata de una solución sólida regular, y por tanto con tendencia a la desmezcla. Esta situación aparentemente contradictoria no lo es tanto, pues hay que tener en cuenta que el modelo de solución sólida regular es un modelo simple que se basa

en el cálculo de la entalpía de mezcla ΔH_{mezcla} , considerando sólo las interacciones de primeros vecinos entre los átomos que se sustituyen. Esto conduce a la conclusión de que una tendencia a la desmezcla y una tendencia al ordenamiento son excluyentes. Sin embargo, muchas soluciones sólidas minerales muestran ambas tendencias. Un ejemplo clásico en carbonatos aparece en el sistema $\text{MgCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, en el que la solución sólida calcita-magnesita muestra un gran hueco de miscibilidad pero donde también existe una fase intermedia ordenada, la dolomita. El caso de la solución sólida $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ romboédrico es todavía más complejo, ya que uno de los términos extremos es muy inestable.

Es evidente que las características composicionales y cristalóquímicas hasta aquí discutidas tendrán un reflejo en el comportamiento de las superficies durante la cristalización. Sin embargo, la comparación entre los resultados sobre cristalización de calcita en presencia de Ba obtenidos en el AFM y los resultados de cristalización en el sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ en geles resulta complicada por varias razones. En primer lugar, la cristalización en la celda de fluidos del AFM se desarrolla en presencia de un sustrato y a partir de una solución libre. La transferencia de masa se va a producir en este caso tanto por difusión como por convección y advección, mientras que en los geles el único mecanismo que opera es la difusión. Además, en la cristalización en geles se carece de un sustrato cristalino previo. Una restricción importante de los estudios de cristalización con AFM es que son necesarias superficies de exfoliación “frescas”. Ello limita la investigación a aquellas caras cristalinas que presentan exfoliación perfecta o muy buena. En el caso de la calcita, la única superficie con esta característica es la cara $\{10\bar{1}4\}$. Sin embargo, los cristales de calcita que crecen en geles incorporando Ba en su estructura no muestran una morfología definida por la cara $\{10\bar{1}4\}$, sino por otras caras de romboedro. Además, la cara $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita es una cara F, lo que determina que presente unas características de crecimiento muy concretas, que no deben extenderse a otras caras que no tienen carácter F. Por otro lado, en los experimentos de AFM se han empleado soluciones con una sobresaturación con respecto a calcita baja o moderada ($\beta =$

5). Sin embargo, la cristalización de calcita en geles se desarrolla bajo niveles de sobresaturación muy altos. Esto, inevitablemente, tiene que marcar diferencias entre las características del crecimiento en cada caso.

A pesar de las importantes diferencias entre los experimentos desarrollados con el AFM y en geles, se puede intentar establecer alguna relación entre los resultados. La más evidente es la interpretación de las características morfológicas de los cristales de calcita pura crecidos en geles basándose en los datos sobre crecimiento de la cara $\{10\bar{1}4\}$ deducidos por otros autores a partir de experimentos de AFM (Hillner et al., 1992). Este aspecto ya ha sido extensamente discutido en el apartado 5.4. Otra cuestión es la naturaleza de los escalones engrosados que se observaban sobre la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en los experimentos de AFM en los que se emplearon soluciones con una alta relación Ba/Ca. Los resultados de geles podrían apoyar que estos escalones engrosados correspondieran a una fase intermedia ordenada, con estructura romboédrica similar a la de la calcita. Esta fase podría ser benstonita, que es una de las fases formadas en los experimentos de geles cuando la solución madre tiene una relación Ba/Ca próxima a 1. No obstante, esta conclusión puede resultar muy aventurada, ya que el engrosamiento de los escalones también se observó en los experimentos de cristalización en el AFM de calcita en presencia de Sr cuando la relación Sr/Ca en la solución era elevada. Sin embargo, en la cristalización en geles en el sistema $\text{SrCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$, González-Martín (1997) no encontró ninguna fase ordenada intermedia. Parece más lógico buscar una única explicación para un fenómeno que tiene idénticas características en los dos sistemas. Por ello, hay que concluir que el engrosamiento de los escalones resulta del incremento de espaciado del plano $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita cuando ésta incorpora en su estructura Ba o Sr, sea en posiciones de red o no de red.

Los experimentos de AFM han mostrado que la presencia de Ba o Sr en la solución modifica también las características de los escalones de crecimiento de la calcita, que se hacen progresivamente más lobulados y que desarrollan morfología dendrítica. Los cristales de calcita crecidos en geles y que incorporan

Ba en su estructura también muestran superficies mucho más rugosas que los cristales de calcita pura. Similares resultados fueron obtenidos por González Martín (1997) para el caso de los cristales de calcita crecidos en geles y que incorporaban Sr en su estructura.

En los experimentos de AFM se observó una cierta reducción de la velocidad de avance de los escalones de la superficie $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita cuando esta crecía en presencia de Ba o Sr. Es decir, que estos iones mostraban un cierto carácter inhibitor del crecimiento de la calcita. Sin embargo, en los experimentos de cristalización de calcita en geles no se han observado diferencias apreciables ni en tiempo de inducción ni en densidad de nucleación ni en el tamaño alcanzado por los cristales de calcita cuando ésta crecía en un medio puro o a partir de soluciones madre con una cierta proporción de Ba o Sr. Esta diferencia se puede explicar considerando las altas sobresaturaciones alcanzadas en los experimentos en geles, que deben permitir superar el efecto inhibitor de estos cationes.

Todos los sistemas estudiados en este trabajo presentan un mayor o menor grado de complejidad, bien sea por el carácter no ideal de las soluciones sólidas, bien por el elevado número de fases que pueden formarse en ellos. Esta característica complica más la comparación entre los resultados obtenidos en los experimentos de cristalización en geles y en solución libre. Ello no descarta que en sistemas más sencillos este tipo de comparaciones pueda aportar conclusiones interesantes.

-7-

CONCLUSIONES

1. Se ha desarrollado un nuevo modelo gráfico que expresa la termodinámica de sistemas SS-SA en toda su complejidad. Previo a ello, se definió el estado de saturación de una solución acuosa de composición $B^+/(B^++C^+)$ con respecto a cualquier composición de la solución sólida. Dicho estado puede representarse mediante una superficie (superficie de saturación) en un gráfico tridimensional.
2. La proyección de la superficie de saturación sobre uno de sus planos permitió definir un diagrama nuevo de Roozeboom. Este diagrama representa una mejora de los diagramas de Roozeboom convencionales pues además de ofrecer información de la partición de C entre la fase sólida y la acuosa, contiene información sobre la solubilidad de la solución sólida.
3. El nuevo diagrama de Roozeboom ha demostrado su utilidad en la representación de numerosos estados de saturación: saturación estequiométrica, saturación de los miembros finales puros, saturación primaria, saturación producida por mezcla de soluciones, etc.
4. Se ha analizado el comportamiento termodinámico de cada uno de los tres sistemas SS-SA estudiados: $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Todos ellos han mostrado una gran complejidad.
5. En los sistemas debe considerarse la existencia de dos tipos de soluciones sólidas: una romboédrica y otra ortorrómbica. Las propiedades termodinámicas de los carbonatos de Sr y Ba con estructura romboédrica se han calculado mediante el método de Sverjensky y Molling (1992). En el sistema $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ fue preciso considerar, además, la existencia de carbonatos dobles de calcio y bario, cuyos campos de estabilidad no son bien conocidos.

6. Con el fin de caracterizar la solución acuosa, se ha elaborado un programa de ordenador que calcula las actividades de las especies iónicas presentes en la solución a partir de las concentraciones totales de los constituyentes químicos.
7. Mediante el empleo de un microscopio de fuerza atómica se han realizado una serie de experimentos de cristalización con el fin de observar la conducta de crecimiento cristalino a escala molecular de los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$, $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$. Como sustrato se utilizaron superficies $\{10\bar{1}4\}$ de calcita y se emplearon soluciones acuosas multicomponentes sobresaturadas en calcita ($\beta=5$).
8. Se han observado y descrito numerosos fenómenos sobre las superficies:
 - Engrosamiento anisótropo de los escalones de crecimiento en presencia de soluciones acuosas con elevadas concentraciones de Ba y Sr.
 - Simultaneidad de los procesos de disolución y crecimiento en los experimentos llevados a cabo a partir de soluciones con elevada concentración de Ba y Sr.
 - Transformación de fases en el sistema $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.
 - Efecto “plantilla” del nuevo sustrato en los sistemas $(\text{Sr,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$
 - Relación entre la concentración de Mn en el medio y el mecanismo de crecimiento predominante.
 - Formación de distintos tipos de núcleos sobre el sustrato $\{10\bar{1}4\}$ de la calcita en los sistemas $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$ y $(\text{Mn,Ca})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$.
9. Todos los fenómenos descritos se han explicado a partir de consideraciones cristaloquímicas, estructurales, termodinámicas y cinéticas.

10. El sustrato formado durante el crecimiento es un agente activo que condiciona la evolución del sistema y no un mero resultado del proceso de crecimiento.
11. Se ha estudiado la cristalización de $(\text{Ba,Ca})\text{CO}_3$ y $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ en sistemas acuosos difusión-reacción, prestándose especial atención a los fenómenos de nucleación (momento, posición y densidad del primer precipitado) y crecimiento cristalino (composición, estructura y morfología).
12. La gran cantidad de fases formadas en los experimentos de cristalización en gel en el sistema $\text{BaCO}_3\text{-CaCO}_3\text{-H}_2\text{O}$ por contradiusión de reactivos son un reflejo directo de la complejidad de dicho sistema.
13. Se han definido una serie de criterios de cristalización que afectan a la localización y composición de los núcleos: la posición de los primeros precipitados coincide con el lugar donde la suma de las concentraciones de los cationes se aproxima a la concentración de $\text{CO}_3^{=}$ (igualdad de rango). Se ha comprobado el papel relevante de la sobresaturación.
14. La evolución composicional y la morfología de los cristales formados ha puesto de manifiesto que la incorporación de bario en calcita y la de calcio en witherita modifica las morfologías características de estas fases cuando crecen en un sistema difusión-reacción. Además, la alta sobresaturación del sistema durante el proceso de crecimiento determina una incorporación de estos cationes en dichas fases superior a la esperada para una diferencia de radio iónico entre los mismos.
15. Cuando se utilizan soluciones madre con relaciones Ba/Ca próximas a la unidad, las fases que cristalizan son benstonita y baritocalcita. Estos

carbonatos dobles tienen composiciones que se desvían ligeramente de la fórmula estequiométrica $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$.

16. Se han comparado los resultados obtenidos en la cristalización en geles con las observaciones de AFM.

-8-

BIBLIOGRAFÍA

- Asano, M. y Mugiya, Y. (1993) Biochemical and calcium-binding properties of water-soluble proteins isolated from otoliths of the tilapia, *Oreochromis niloticus*. *Comp. Biochem. Physiol.*, **104B**, 201-205.
- Astilleros García-Monge, J.M.; Pina, C.M., Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2000a) The effect of barium on calcite $\{10\bar{1}4\}$ surfaces during growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2965-2972.
- Astilleros García-Monge, J.M.; Pina, C.M., Fernández-Díaz, L. y Putnis, A. (2000b) La cristalización de $(\text{Ca,Sr})\text{CO}_3$ sobre superficies $\{10\bar{1}4\}$ de calcita. *Cadernos Laboratorio Xeológico de Laxe*, **25**, 35-37.
- Ball, J.W.; Nordstrom, D.M. y Jenne, E.A. (1981) Additional and revised thermochemical data and computer code for WATEQ2- A computerized chemical model for trace and major element speciation and mineral equilibria of natural waters. *WRI 78-116*. US Geological Survey. Menlo Park, CA.
- Bath, G.E.; Thorrold, S.R.; Jones, C. M.; Campana, S.E.; McLaren, J.W. y Lam, J.W.H. (2000) Strontium and barium uptake in aragonitic otoliths of marine fish. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **64**, 1705-1714.
- Beck, J.W.; Edwards, R.L.; Ito, E.; Taylor, F. W.; Recy, J.; Rougerie, F.; Joannot, P. y Henin, C. (1992) Sea surface temperature from coral skeletal strontium/calcium ratios, *Science*, **257**, 644-647.
- Belcher, J.W.; Wu, X.H.; Christensen, R.J.; Hansma, P.K.; Stucky, G.D. y Morse, D.E. (1996) Control of crystal phase switching and orientation by soluble mollusc-shell proteins. *Nature*, **381**, 56-58.
- Berg, L.B. y Vanderzee, C.E. (1978) Thermodynamics of carbon dioxide and carbonic acid: (a) the standard enthalpies of solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, y $\text{CO}_2(\text{g})$ in water at 298.15 K; (b) the standard enthalpies of formation, standard Gibbs energies of formation, and standard entropies of $\text{CO}_2(\text{aq})$, $\text{HCO}_3^-(\text{aq})$, $\text{CO}_3^{2-}(\text{aq})$, $\text{NHCO}_3(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3(\text{s})$, $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, and $\text{Na}_2\text{CO}_3\cdot 10\text{H}_2\text{O}(\text{s})$. *Journal of Chemical Thermodynamics*, **10**, 1113-1136.
- Binning, G.; Quate, C.F.; y Gerber, C. (1986) Atomic force microscope. *Physical Review Letters*, **56**, 930-933.
- Born, M. y Huang, K. (1954) Dynamical Theory of Crystal Lattices. Oxford University Press.
- Bosbach, D.; Hall, C.; Putnis. (1998) Mineral precipitation and dissolution in aqueous solution: in-situ microscopic observations on barite (001) with atomic force microscopy. *Chemical Geology*, **151**, 143-160.

- Böttcher, M.E. (1997) Comment "Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite" by A.J. Tesoriero and J.F. Pankow. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 661-662.
- Burton, W.K. y Cabrera, N. (1949) Crystal growth and surface structure. Part I. *Discussions Faraday Soc.*, **5**, 33-39.
- Busenberg, E.; Plummer, L.N. y Parker, V.B. (1984) The solubility of strontianite (SrCO_3) in CO_2 - H_2O solutions between 2 and 91° C, the association constants of SrHCO_3^+ (aq) and SrCO_3^0 (aq) between 5 and 80°C, and an evaluation of the thermodynamic properties of Ba^{2+} (aq). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **48**, 2021-2035.
- Busenberg, E. y Plummer, L.N. (1986) The solubility of BaCO_3 (witherite) in CO_3 - H_2O solutions between 0 and 90 °C, an evaluation of the association constants of BaHCO_3^+ (aq) and BaCO_3^0 (aq) between 5 and 80 °C, and preliminary evaluation of the thermodynamic properties of Ba^{2+} . *Geochimica. et Cosmochimica Acta* **50**, 2225-2233.
- Cabrera, N. y Burton, W.K (1949) Crystal growth and surface structure. Part II. *Discussions Faraday Soc.*, **5**, 40-48.
- Cabrera, N. y Vermilyea, D.A. (1958) Growth and Perfection of Crystals 393. Chapman and Hall, London.
- Capobianco, C. y Navrotsky, A. (1987) Solid solution thermodynamics in CaCO_3 - MnCO_3 . *American Mineralogist*, **72**, 312-318.
- Casey, W.H.; Rock, P.A.; Chung, J.; Walling, E.M. y McBeath, M.K. (1996a) Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solution 2: The $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}$ (s) system at 298K and 1 Bar. *American Journal of Science*, **296**, 1-22.
- Casey, W.H.; Chai, L.; Navrotsky, A. y Rock, P.A. (1996b) Thermochemistry of mixing strontianite [$\text{SrCO}_3(\text{s})$] and aragonite [$\text{CaCO}_3(\text{s})$] to form $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CO}_3(\text{s})$ solid solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 933-940.
- Chang, L.L.Y. (1971) Subsolidus phase relations in the aragonite-type carbonates I. The system CaCO_3 - SrCO_3 - BaCO_3 . *American Mineralogist*, **56**, 1660-1673.
- Chernov, A. A. (1984) Modern Crystallography III: Crystal Growth. Springer Verlag, Berlin, 517 p.
- Chernov, A.A. y Malkin, A.I. (1988) Regular and irregular growth and dissolution of (101) ADP faces under low supersaturations. *Journal of Crystal Growth*, **92**, 432-444.

- Chiarello, R.P.; Wogelius, R.A. y Sturchio, N.C. (1993) In-situ synchrotron X-ray reflectivity measurements at the calcite-water interface. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 4103-4110.
- Chow, T.J. y Goldberg, E.D. (1960) On the marine geochemistry of barium. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **20**, 192-198.
- Cleveland, J.; Shaffer, G. y Hasma, P.K. (1995) Hopping between water layers on calcite with AFM. *Physics Review Letters* B, .
- Compton, R.G. y Unwin, P.R. (1990) The dissolution of calcite in aqueous solution at pH<4: Kinetics and mechanism: *Royal Society of London Philosophical Transactions, ser. A.*, **330**, 1-45.
- Cox, J.D.; Wagman, D.D. y Medvedev, V.A. (1989) CODATA Key Values for Thermodynamics Hemisphere, New York.
- Davey, R. J. (1986) The role of the solvent in crystal growth from solutions. *Journal of Crystal Growth*, **76**, 637-644.
- Davey, R. J. y Mullin J.W. (1974) Growth of the ammonium dihydrogen phosphate crystals in the presence of ionic species. *Journal of Crystal Growth*, **23**, 89-94.
- DeCapitani, C. y Peters, T. (1981) The solvus in the system $\text{MnCO}_3\text{-CaCO}_3$. *Contribution to Mineralogy and Petrology*, **76**, 394-400.
- Denis, J. y Michard, G. (1983) Dissolution d'une solution solide: étude theorique et experimentale. *Bulletin de Mineralogie*, **106**, 309-319.
- Dickens, B. y Bowen, J.S. (1971b) The crystal structure of $\text{BaCa}(\text{CO}_3)_2$ (baritocalcite). *J. Res. Nat' Bureau Stand.*, **75A**, 197-203.
- Drake, B. y Hellmann, R. (1991) Atomic force microscopy imaging of the albite (010) surface. *American Mineralogist*, **76**, 1773-1776.
- Dugua, J. y Simon, J. (1978) Crystallisation of sodium perborate from aqueous solutions. II Growth kinetics of different faces in pure solutions and in presence of surfactants. *Journal of Crystal Growth*, **44**, 280-286.
- Dyamond, J. y Collier, R. (1996) Particulate barium fluxes and their relationships to biological productivity. *Deep-Sea Research II*, **43**, 1283-1308.
- Falini, G.; Albeck, S.; Weiner, S. y Addadi, L. (1996) control of aragonite or calcite polymorphism by mollusk shell macromolecules. *Science*, **271**, 67-69.

- Fernández-Díaz, L. (1989) Mecanismos de crecimiento en geles de carbonatos tipo aragonito: Ontogenia, transferencia de masa y criterios de cristalización. Tesis Doctoral. Universidad Complutense de Madrid. 243 p.
- Fernández-Díaz, L.; Putnis, A.; Prieto, M. y Putnis, C. (1996) The role of magnesium in the crystalization of calcite and aragonite in a porous medium. *Journal of sedimentary research*, **66**, 482-491.
- Fernández-González, A. (1996) Cristalización de soluciones sólidas completas en sistemas acuosos difusión-reacción. Tesis Doctoral. Universidad de Oviedo. 241 p.
- Fernández-González, A.; Fernández-Díaz, L. y Prieto, M. (1995) Cristalización de soluciones sólidas witherita-estroncianita en sistemas acuosos controlados por difusión. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **18**, 7-16.
- Fernández-González, A. y Prieto, M. (1999a) $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3\text{-H}_2\text{O}$: termodinámica y conducta efectiva de cristalización en gel de sílice. *Boletín de la Sociedad Española de Mineralogía*, **22-A**, 43-44.
- Fernández-González, A. y Prieto, M. (1999b) Concentric zoning patterns in crystallizing $(\text{Cd,Ca})\text{CO}_3$ solid solutions from aqueous solutions. *Mineralogical Magazine*, **63**, 331-343.
- Fernández-González, A. y Prieto, M. (2000) Crystallisation of $(\text{Ca,Mn})\text{CO}_3$ solid solutions from aqueous solutions. Libro de Resúmenes de "Mineral Surface Reactivity: EuroConference on the Interaction of Mineral Surfaces with Organic and Inorganic Species in Aqueous Solution: Experiment and Theory". 110.
- Fouillac, C y Criaud, A. (1984) Carbonate and bicarbonate trace metal complexes: Critical re-evaluation of stability constants. *Geochemical Journal*, **18**, 297-303.
- Frank, F.C. (1949) The influence of dislocations on crystal growth. *Discussions Faraday Soc.*, **5**, 48-58.
- García-Ruiz, J.M. (1982) Crystal growth in gels. A laboratory analogous of natural crystallization. *Estudios Geológicos*, **38**, 209-225.
- García-Ruiz, J.M. y Míguez, F. (1982) Condiciones de formación del primer precipitado en la técnica del gel de sílice. *Estudios Geológicos*, **38**, 3-14.
- Garrels, R.M., Thompson, M.E. y Siever, R. (1960) Stability of some carbonates at 25°C and one atmosphere total pressure. *American Journal of Science*, **258**, 402-418.

- Garrels, R.M. y Christ, C.L. (1967) Equilibre des minéraux et de leurs solutions aqueuses. Gauthier-Villars (Paris). 335p.
- Garrels, R.M. y Wollast, R. (1978) Discussion of "Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesian calcites" *American Journal of Science*, **278**, 1469-1474.
- Glynn, P. D. y Reardon, E. J. (1990) Solid-solution aqueous-solution equilibria: thermodynamic theory and representation. *American Journal of Science*, **290**, 164-201.
- Goldberg, E. y Arrhenius, G.O.S. (1958) Chemistry of pacific sediments. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **13**, 153-212.
- Goldsmith, J.R. y Graf, D.L. (1957) The system CaO-MnO-CO₂: Solid-solution and decomposition relations. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **11**, 310-334.
- González-Martín, P. (1997) Cristalización de la solución sólida (Ca,Sr)CO₃ en sistemas difusión-reacción. Tesis de Licenciatura. Universidad Complutense de Madrid.142p.
- Gossner, B. y Mussgnug, F. (1930) Über Alstonit und Milarit. Ein Beitrag zur Kenntnis komplex gebauter Kristalle. *Abl. Mineral.*, 220-238.
- Gratz, A.J.; Manne, S. y Hansma, P.K. (1991) Atomic force microscopy of atomic-scale steps and etch pits formed during dissolution of quartz. *Science*, **251**, 1343-1346.
- Gratz, A.J.; Hillner, P.E. y Hansma, P.K. (1993) Step dynamics and spiral growth on calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **57**, 491-495.
- Guggenheim, E.A. (1937) Theoretical basis of Raoult's law. *Transactions of the Faraday Society*, **33**, 151-159.
- Hartman, P. y Perdok, W.G. (1955) On the relation between structure and morphology of crystals I, II, III. *Acta Crystallographica*, **8**, 49-52, 521-529.
- Heijnen, W.M.M. (1985) The morphology of gel grown calcite. *N. Jb. Miner.Mh.*, **8**, 357-362.
- Henisch, H.K. (1989) Crystals in Gels and Liesegang Rings. Cambridge University Press. 197 p.
- Henisch, H. K. y Garcia-Ruiz, J. M. (1986a) Crystal growth in gels and Liesegang ring formation I. Diffusion relationships. *Journal of Crystal Growth*, **75**, 195-202.

- Henisch, H. K. y Garcia-Ruiz, J. M. (1986b): Crystal growth in gels and Liesegang ring formation II. Crystalization criteria and successive precipitation. *Journal of Crystal Growth*, **75**, 203-211.
- Hillner, P.E.; Gratz, A.J.; Manne, S. y Hansma, P.K. (1992) Atomic-scale imaging of calcite growth and dissolution in real time. *Geology*, **20**, 359-362.
- Hochella, M.F. Jr.; Eggleston, C.M.; Elings, V.B. y Thompson, M.S. (1990) Atomic structure and morphology of the albite {010} surface: An atomic-force microscope and electron diffraction study. *American Mineralogist*, **75**, 723-730.
- Holten, T.; Jamtveit, B.; Meakin, P.; Cortini M.; Blundy, J. y Austrheim H. (1997) Statistical characteristics and origin of oscillatory zoning in crystals. *American Mineralogist*, **82**, 596-606.
- Huttenhuis, M.H.J. y Oudenampsen, A. (1988) Fe^{3+} and Ce^{3+} acting as competitive impurities in the crystallization process of potassium hydrogen phthalate from solutions. *Journal of Crystal Growth*, **92**, 513-529.
- Johnson, K.S. (1982) Solubility of rhodocrosite (MnCO_3) in water and seawater. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1805-1809.
- Johnson, P.A.; Eggleston, C.M. y Hochella, M.F., Jr. (1991) Imaging molecular-scale structure and microtopography of hematite with the atomic force microscope. *American Mineralogist*, **76**, 1443-1446.
- Jordam, G. y Rammensee, W. (1998) Dissolution rates of calcite ($10\bar{1}4$) obtained by scanning force microscopy: Microtopography-based dissolution kinetics on surfaces with anisotropic step velocities. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 941-947.
- Jordan, G.; Higgins, S.R.; Eggleston, C.M.; Swapp, S. M.; Janney, D.E. y Knauss K. G. (1999) Acidic dissolution of plagioclase: In-situ observations by hydrothermal atomic force microscopy. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3183-3191.
- Lafon, G.M. (1978) Discussion of "Equilibrium criteria for two component solids reacting with fixed composition in an aqueous phase-example: the magnesian calcites" *American Journal of Science*, **274**, 1455-1468.
- Land, A.T.; Martin, T.L.; Potapenko, S.; Palmore, G.T. y De Yoreo, J.J. (1999) Recovery of surfaces from impurity poisoning during crystal growth. *Nature*, **399**, 442-445.
- Latimer, W.M. (1952) *Oxidation Potentials*. 2nd ed. Prentice-Hall.
- Leeuw, N.H. y Parker, S.C. (1999) Molecular dynamics simulation of crystal dissolution from calcite steps. *Physical Review B*, **60**, 13 792-13 799.

- Levine, I. (1991): Fisicoquímica. Mc Graw Hill. 1092 p.
- Lindgreen, H.; Garnaes, J.; Hansen, P.L.; Besenbacher, F.; Laesgaard, E.; Stensgaard, I.; Gould, S.A.C. y Hansma, P.K. (1991) Ultrafine particles of North Sea illite/smectite clay minerals investigated by STM and AFM. *American Mineralogist*, **76**, 1218-1222.
- Lippmann, F. (1973) Sedimentary Carbonate Minerals. Springer-Verlag: New York, p. 228.
- Lippmann, F. (1980) Phase diagrams depicting the aqueous solubility of mineral systems. *Neues Jahrbuch für Mineralogie Abhandlung*, **139** (1), 1-25.
- Lloyd, G.E. (1987) Atomic number and Crystallographic contrast images with the SEM: a review of backscatterd electron techniques. *Mineralogical Magazine*, **51**, 3-19.
- Lorens, R.B. (1981) Sr, Cd, Mn y Co distribution coefficients in calcite as a function of calcite precipitation rate. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **45**, 553-561.
- Lundager Madsen, H.E. (1984) Aspects physicochimiques de la lithiase urinaire. *Néphrologie*, **5**, 151-154.
- McBeath, M.K.; Rock, P.A.; Casey, W.H. y Mandell, G.K. (1998) Gibbs energies of formation of metal-carbonate solid solutions: Part 3. The $\text{Ca}_x\text{Mn}_{1-x}\text{CO}_3$ system at 298 K and 1 bar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 2799-2808.
- Mucci, A. y Morse, J.W (1983) The incorporation of Mg^{2+} and Sr^{2+} into calcite overgrowths: influences of growth rate and solution composition. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **47**, 217-233.
- Mullin, J. W. (1993) Crystallization. Butterworth-Heinemann de., 527 p.
- Nývlt, J. (1968) Kinetics of nucleation in solutions. *Journal of Crystal Growth*, **3**, 377-83.
- Ortoleva, P. (1984) Geochemical self-organisation. Oxford University Press. New York. 411 p.
- Owczarek, I. y Sangwal, K. (1990) Effect of impurities on the growth of KDP crystals: on the mechanism of adsorption on {100} faces from tapering data. *Journal of Crystal Growth*, **99**, 827-831.

- Pina, C.M., Becker, U., Risthaus, P.; Bosbach, D. y Putnis, A. (1998a) Molecular-scale mechanisms of crystal growth in barite. *Nature*, **395**, 483-486.
- Pina, C.M. Bosbach, D., Prieto, M. y Putnis, A. (1998b) Microtopography of the barite (001) face during growth: AFM observations and PBC theory. *Journal of Crystal Growth*, **187**, 119-125.
- Pina, C.M.; Enders, M. y Putnis, A. (2000a) The composition of solid solutions crystallising from aqueous solutions: the influence of supersaturation and growth mechanisms. *Chemical Geology*, **168**, 195-210.
- Pina, C.M.; Fernández-Díaz, L.; Prieto, M. y Putnis, A. (2000b) In situ atomic force microscope observations of a dissolution-crystallisation reaction: The phosgenite-cerussite transformation. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 215-221.
- Pingitore, N.E., Jr. (1986) Modes of coprecipitation of Ba^{2+} and Sr^{2+} with calcite. En *Geochemical Processes at Mineral Surfaces* (Ed. J.A. Davis and K.F. Hayes); *ACS Symp. Ser.*, **323**, 574-586.
- Pingitore, N.E., Jr. y Eastman, M.P. (1984) The experimental partitioning of Ba^{2+} into calcite. *Chemical Geology* **45**, 113-120.
- Plummer, L.N. y Busenberg, E. (1982) The solubilities of calcite, aragonite and vaterite in $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions between 0 and 90°C , and an evaluation of the aqueous model for the system $\text{CaCO}_3\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **46**, 1011-1040.
- Plummer, L.N. y Busenberg, E. (1987) Thermodynamics of aragonite-strontianite solid solutions: Results from stoichiometric solubility at 25 and 76°C . *Geochimica et Cosmochimica Acta* **51**, 1393-1411.
- Plummer, L.N.; Busenberg, E.; Glynn, P.D. y Blum A.E. (1992) Dissolution of aragonite-strontianite solid solution in nonstoichiometric $\text{Sr}(\text{HCO}_3)_2\text{-Ca}(\text{HCO}_3)_2\text{-CO}_2\text{-H}_2\text{O}$ solutions, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 3045-3072.
- Prieto, M; Viedma, C.; Lopez-Acevedo, V; Martin-Vivaldi, J. L. y Lopez-Andres, S. (1988) Mass-transfer and supersaturation in crystal growth in gels. Application to $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$. *Journal of Crystal Growth*, **98**, 61-68.
- Prieto, M.; Fernández-Díaz, L. y López Andrés, S. (1991) La velocidad de sobresaturación como parámetro cinético en el crecimiento de cristales en geles. *Anales de Química*, **87**, 457-462.
- Prieto, M.; Putnis, A. y Fernández-Díaz, L. (1993) Crystallization of solid solutions from aqueous solutions in a porous medium: zoning in $(\text{Ba},\text{Sr})\text{SO}_4$. *Geological Magazine*, **130**, 289-299.

- Prieto, M.; Putnis, A.; Fernández-Díaz, L. y López Andrés, S. (1994) Metastability in diffusing-reacting system. *Journal of Crystal Growth*, **142**, 225-235.
- Prieto, M.; Fernández-González, A.; Putnis, A. y Fernández-Díaz, L. (1997) Nucleation, growth, and zoning phenomena in crystallizing (Ba,Sr)CO₃, Ba(SO₄,CrO₄), (Ba,Sr)SO₄, y (Cd,Ca)CO₃ solid solutions from aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **61**, 3383-3397.
- Purdy, C.B.; Druffel, E.R.M. y Livingston, H.D. (1989) Anomalous levels of ⁹⁰Sr and ²³⁹, ²³⁸Pu in Florida corals: Evidence of coastal processes. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **53**, 1401-1410.
- Putnis, A. (1992) Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press. 457p.
- Putnis, A.; Fernández-Díaz, L. y Prieto, M. (1992) Experimentally produced oscillatory zoning in the (Ba,Sr)SO₄ solid solution. *Nature*, **358**, 743-745.
- Putnis, A.; Prieto, M.; y Fernández-Díaz, L. (1995) Fluid supersaturation and crystallization in porous media. *Geological Magazine*, **132**, 1-13.
- Rao, C.N. y Rao, K.J. (1978) Phase Transitions in Solids. Mc Graw-Hill.
- Redlich, O. y Kister, A.T. (1948) Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions. *Industrial and Engineering Chemistry*, **40**, 345-348.
- Reeder, R.J. (1996) Interaction of divalent cobalt, zinc, cadmium, and barium with the calcite surface during layer growth. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1543-1552.
- Rimstidt, J.D.; Balog, A. y Weeb, J. (1998) Distribution of trace elements between carbonate minerals and aqueous solutions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **62**, 1851-1863.
- Risthaus, P.; Pina, C.M.; Bosbach, D.; Becker, U. y Putnis, A. (1998) Zweidimensionale Keimbildung auf {001} und {210} Flächen der Sulfatminerale mit Barytstruktur: in-situ AFM-Untersuchen. *Berichte der Deutschen Mineralogischen Gesellschaft*, **10**, 237.
- Roberts, A.C. (1978) Mineralogical study of an unnamed barium calcium carbonate from the Cave-in-Rock district, Illinois. En Current Research Part C, *Geol. Surv. Canada Paper*, **78-1C**, 49-52.
- Robie, R.A. (1966) Handbook of Physical Constants: Thermodynamic properties of minerals. *GSA Mem.*, **97**, 437.

- Robie, R.A.; Hemingway, B.S. y Fisher, J.R. (1978) Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298,15 K and 1 bar pressure and at higher temperatures. *USGS Bull.* 1452.
- Sangwal, K. (1987) Etching of crystals: Theory, experiment, and applications. En *Defects in Solids* (Editan Amelinckx, S.; y Nihoul, J.) North-Holland Physics., **15**, 497 p.
- Sangwal, K. (1993) Effect of impurities on the processes of crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, **128**, 1236-1244.
- Sangwal, K. y Rodriguez-Clemente R. (1991) Surface Morphology of Crystalline Solids. Trans Tech, Zurich.
- Shannon, R.D. (1976) Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica* **A32**, 751-767.
- Smith, R.M. y Martell, A.E. (1976). Crystal Stability constants. Volume 4: Inorganic Complexes. Plenum Press, New York.
- Smith, S.V.; Buddemeier, R.W.; Reidaje, R.C. y Houck, J.E. (1979) Strontium-calcium thermometry in coral skeletons, *Science*, **204**, 404-407.
- Staudt, W.J. y Reeder, R.J. (1994) Surface structural controls on compositional zoning of SO_4^{2-} and SeO_4^{2-} in synthetic calcite crystals. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **58**, 2087-2098.
- Stipp, S.L.S. (1994) Understanding interface processes and their role in the mobility of contaminants in the geosphere: The use of surface sensitive techniques. *Eclogae Geologicae Helvetiae*, **87**, 335-355.
- Stipp, S.L.S. (2000) Toward a conceptual model of the calcite surface: Hydration, hydrolysis, and surface potential.). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **63**, 3121-3131.
- Stipp, S.L. y Hochella, M.F., Jr. (1991) Structure and bondings environments at the calcite surface as observed with X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and low energy diffraction (LEED). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **55**, 1723-1736.
- Stipp, S.L.; Hochella, M.F., Jr.; Parks, G.A. y Leckie, J.O. (1992) Cd^{2+} uptake by calcite, solid state diffusion and the formation of solid-solution: Interface processes observed with near-surface sensitive techniques (XPS, LEED, and AES). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **56**, 1941-1954.
- Stipp, S.L.S., Gutmannsbauer, W. y Lehmann, T. (1996) The dynamic nature of calcite surfaces in air. *American Mineralogist*, **81**, 1-8.

- Stipp, S.L.S., Konnerup-Madsen, J., Franzreb, K., Kulik, A. y Mathieu, H.J. (1998) Spontaneous movement of ions through calcite at standard temperature and pressure. *Nature*, **396**, 356-359.
- Stumm, W. y Morgan, J.J. (1981) *Aquatic Chemistry. An Introduction Emphasizing Chemical Equilibria in Natural Waters*. Wiley-Interscience.
- Sunagawa, I. (1987) Morphology of Minerals. En *Morphology of Crystals*, V. 2 (Edt. Sunagawa, I.) Terra Scientific Publishing Company (TERRAPUB), Tokyo, 511-587.
- Sverjensky, D.A. y Molling, P.A. (1992) A linear free energy relationship for crystalline solids and aqueous ions. *Nature*, **356**, 231-234.
- Teng, H.; Dove, P.M. y De Yoreo, J.J. (2000) Kinetics of calcite growth: Surface processes and relationships to macroscopic rate laws. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **64**, 2255-2266.
- Tesoriero, A. J. y Pankow, J.F. (1996) Solid solution partitioning of Sr^{2+} , Ba^{2+} , and Cd^{2+} to calcite. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, **60**, 1053-1063.
- Thorstenson, D.C. y Plummer, L.N. (1977) Equilibrium criteria for two-component solids reacting with fixed composition in an aqueous-phase; example: the magnesian calcites. *American Journal of Science*, **277**, 1203-1223.
- Truesdel, H.A. y Jones, B.F. (1974). WATEQ, a computer program for calculating chemical equilibria of natural waters. U.S. Geological Survey. *J. Res.*, **2**, 233-248.
- Van Rosmalem, G.M. y Bennema, P. (1990) Characterization of additive performance of crystallization: Habit modification. *Journal of Crystal Growth*, **99**, 1052-1060.
- Veizer, J. (1983) Chemical diagenesis of carbonates: Theory and application of trace element technique. En *Stable Isotopes in Sedimentary Geology* (ed. M. A. Arthur), 3/1-5/54.
- Viedma, C. (1991) Transferencia de masa y criterios de onto-morfogenéticos en sistemas difusivos finitos. Aplicación a la síntesis de $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ en gel de sílice y Agar Agar. Tesis Doctoral. Editorial de la Universidad Complutense de Madrid. 210p.
- Volmer, M. (1939) *Kinetic der Phasenbildung*. Steinkopf, Leipzig.
- Wagman, D.D. et al. (1982) The NBS tables of chemical thermodynamic properties: Selected values for inorganic and C1 and C2 organic substances in SI units. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **11**.

- Walton, A.G. (1969) Nucleation in liquids and solutions. En: Nucleation (Edit. A.C. Zettelemyer) Marcel Dekter. Inc., New York, 225-307.
- Weisenhorn, A. L. y otros nueve autores (1990) Imaging and manipulating molecules on a zeolite surface with an atomic force microscope. ***Science***, **247**, 1330-1333.
- Winter, G.A., Essene, E.J. y Peacor, D.R. (1981) Carbonates and pyroxenoids from the manganese deposit near Bald Knob, North Carolina. *American Mineralogist*, **66**, 278-289.
- Wollast, R. y Reinhard-Derie, D. (1977) Equilibrium and mechanics of dissolution of Mg-calcites. En Andersen, N.R.; y Malahoff, A. (editores): The fate of fossile fuel CO₂ in the oceans. New York, Plenum Press.
- Yokotani, A.; Fujioka, K.; Nishida, Y. Sasaki, T.; Yamanaka, T. y Yamanaka, Y. (1987) Formation of macroscopic hillocks on the prismatic faces of KDP crystals due to microbes in the solution. *Journal of Crystal Growth*, **85**, 549-552.

-9-

APÉNDICES

Apéndice 1. Cálculo de la especiación en soluciones acuosas.

Como ha quedado ampliamente expuesto en el capítulo referente a la termodinámica de los sistemas (Ba,Ca)CO₃-H₂O, (Sr,Ca)CO₃-H₂O y (Mn,Ca)CO₃-H₂O, el conocimiento de la sobresaturación es quizás el parámetro fundamental que va a controlar todos los aspectos relativos al proceso de la cristalización. Para poder conocer este parámetro, resulta imprescindible conocer las actividades de las distintas especies presentes en la solución en el equilibrio termodinámico.

Entre los diferentes modelos de cálculo de los coeficientes de actividad, en este trabajo se ha utilizado el propuesto por Debye y Hückel (Stumm y Morgan, 1981) en su forma extendida. La expresión que define el coeficiente de actividad es:

$$-Az^2 \frac{\sqrt{I}}{1 + Ba\sqrt{I}} \quad (\text{A1.1})$$

donde z es la valencia del ión considerado, I es la fuerza iónica de la solución, A y B son dos constantes características del solvente (en este caso el agua) para cada temperatura, y a es un parámetro relacionado con el diámetro del ion. Los valores de $A=0,5115$ y $B=0,3291$ para el agua a 25°C se han tomado de Garrels y Christ (1967)

La fuerza iónica representa la influencia de todos los electrolitos presentes en la solución sobre un ion determinado. Su expresión es la siguiente:

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (\text{A1.2})$$

donde c_i es la concentración del ion y z_i es su valencia.

La ecuación de Debye-Hückel da buenos resultados en el cálculo de los coeficientes de actividad cuando la fuerza iónica de la solución es inferior a 0,1 mol/Kg (Garrels y Christ, 1967).

Como se deduce fácilmente de la ecuación (A1.1), el coeficiente de actividad de un ion permanecerá constante para todas las soluciones de igual fuerza iónica. Por tanto, para el cálculo de los coeficientes de actividad de cada ion resulta imprescindible considerar las especies más significativas presentes en la solución (ya sean iones simples o complejos). Puesto que el número de especies presentes en solución acuosa en los sistemas SS-SA suele ser muy elevado, el cálculo requiere la resolución de un sistema de ecuaciones constituido por los equilibrios químicos de las numerosas asociaciones iónicas, así como por los correspondientes balances de masa. Para una solución en la que están presentes N iones y N_c complejos, el balance de masas para cada ion j viene dado por la expresión:

$$(mj)_T = m_j + \sum q_{ij} m_i^c \quad (A1.3)$$

donde $(mj)_T$ es la concentración total (molalidad) de todas las especies en las que interviene el ion j ; m_j es la concentración del ion libre j , m_i^c es la concentración (molalidad) del complejo i formado por el ion j , y q_{ij} es el número estequiométrico del ion j en el complejo i .

Junto con las N ecuaciones del balance de masas, el sistema de ecuaciones contendrá además N_c expresiones de equilibrio para las reacciones de asociación que dan lugar a la formación de los diferentes complejos. Así, para la reacción de asociación entre los iones $j_1, j_2, j_3...$, que dan lugar a la formación del complejo i , tenemos:



la ecuación de equilibrio vendrá dada por:

$$K_i = \frac{m_i^c \gamma_i^c}{\prod_j (m_j \gamma_j)^{q_{ij}}} \quad (\text{A1.5})$$

donde K_i es la constante de equilibrio termodinámica de la asociación, γ_i^c es el coeficiente de actividad del complejo i , y γ_j es el coeficiente de actividad del ion j . El numerador representa la actividad del complejo i , mientras que el denominador representa el producto de las actividades de todos los iones $j_1, j_2, j_3 \dots$ que intervienen en la reacción (A1.4) elevadas a su correspondiente coeficiente estequiométrico.

Para realizar este cálculo tan complejo es necesario realizar un tratamiento informático. En este trabajo se ha optado por utilizar programas específicos para cada uno de los sistemas SS-SA estudiados. Estos programas son similares al ideado por Lundager Madsen (1984) para sistemas de precipitación de oxalatos y fosfatos. El programa en cuestión está basado en un algoritmo de resolución de ecuaciones por medio de un proceso iterativo, en el que se hace uso del método de aproximaciones sucesivas de Newton-Ramphson y es una modificación del diseñado por M. Prieto (Fernández-González, 1996) para el cálculo de especiación del sistema (Ca,Cd)CO₃-H₂O. La descripción de cómo funciona el programa es la siguiente: Se parte de la suposición de que las constantes de los diferentes equilibrios se obtienen a partir de la ley de acción de masas, en la que se consideran las actividades iguales a las concentraciones, siendo por tanto los coeficientes de actividad igual a la unidad. Seguidamente se resuelve un sistema de ecuaciones que proporciona una fuerza iónica provisional, la cual se empleará para calcular, mediante la ecuación de Debye-Hückel, unos coeficientes de actividad también provisionales. El proceso se repetirá hasta que la diferencia entre los coeficientes de actividad correspondientes a dos iteraciones sucesivas sea menor que un número que se considere el error máximo admisible. Una vez llegado a este punto el programa facilitará las actividades de los iones procediéndose al cálculo de la sobresaturación.

Apéndice 2. Construcción de diagramas $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq} - X_{CA}$

La elaboración y el diseño de los gráficos que muestran la superficie de saturación y los pares que definen el equilibrio termodinámico (figuras 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, A2.1, 3.1, 3.2 y 3.3) se han llevado a cabo utilizando la hoja de cálculo Microsoft Excel para Windows.

Para ello, se ha definido una matriz de 40 X 40 celdas, en cada una de las cuales se ha introducido la ecuación (2.26). Para asignar los valores de $X_{C, aq}$ y X_{CA} se utilizaron matrices anexas a la principal. La variación de los valores de $X_{C, aq}$ y X_{CA} de una serie con una misma fracción molar del sólido es de 0,025 (1/40) y 0 unidades, respectivamente, mientras que para una serie completa con una misma fracción molar del catión en la solución acuosa es de 0 y 0,025 unidades respectivamente (matrices A y B). La introducción de los coeficientes de actividad (2.9) y (2.10) se ha realizado siguiendo el mismo procedimiento.

$$\begin{array}{cc}
 \text{(A)} & \text{(B)} \\
 \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0 & 0 & \dots & 0 \\ 0,025 & 0,025 & 0,025 & \dots & 0,025 \\ 0,050 & 0,050 & 0,050 & \dots & 0,0050 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 1 & 1 & 1 & \dots & 1 \end{array} \right] & \left[\begin{array}{ccccc} 0 & 0,025 & 0,050 & \dots & 1 \\ 0 & 0,025 & 0,050 & \dots & 1 \\ 0 & 0,025 & 0,050 & \dots & 1 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0,025 & 0,050 & \dots & 1 \end{array} \right]
 \end{array}$$

Una vez obtenido el valor de $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat}}$ para cada uno de los pares $X_{C, aq}$ y X_{CA} , se convierte la matriz de datos en un diagrama $\log \Sigma \Pi - X_{C, aq} - X_{CA}$ por medio del asistente para gráficos que incorpora el programa. Asignando valores apropiados a los diferentes parámetros (perspectiva, orientación, etc.) se obtienen las distintas proyecciones.

Los valores de $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$ para cada par de equilibrio $X_{C, aq}$ y X_{CA} correspondiente al sistema $SrCO_{3, ortorrómbico} - CaCO_{3, ortorrómbico} - H_2O$ (figuras 2.4, 2.5, 2.6, 2.7, 2.8, y A2.1) aparecen recogidos en la tabla A2.I. La tabla A2.II muestra estos valores para el sistema $SrCO_{3, romboédrico} - CaCO_{3, romboédrico} - H_2O$ (figura 3.1). La tabla A2.III es el resultado de comparar celdas equivalentes de las tablas anteriores y escoger aquellas que presentan el valor más bajo de $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$. Las casillas de color amarillo pertenecen al sistema $SrCO_{3, romboédrico} - CaCO_{3, romboédrico} - H_2O$ mientras que las restantes pertenecen al sistema $SrCO_{3, ortorrómbico} - CaCO_{3, ortorrómbico} - H_2O$.

Las celdas de color rojo, indican los pares de equilibrio que definen el equilibrio termodinámico.

TABLA A2.I. Valores de $\Sigma \Pi_{(B_{1-x}C_xA)}_{sat.}$ para cada par de equilibrio $X_{C, aq}$ y X_{CA} del sistema $SrCO_3$, ortorrómbico- $CaCO_3$, ortorrómbico- H_2O

	1,000	0,975	0,950	0,925	0,900	0,875	0,850	0,825	0,800	0,775	0,750	0,725	0,700	0,675	0,650	0,625	0,600	0,575	0,550	0,525	0,500	0,475	0,450	0,425	0,400	0,375	0,350	0,325	0,300	0,275	0,250	0,225	0,200	0,175	0,150	0,125	0,100	0,075	0,050	0,025	0,000		
0,000	-	-6,7339	-7,0350	-7,2111	-7,3360	-7,4329	-7,5121	-7,5790	-7,6370	-7,6882	-7,7339	-7,7753	-7,8131	-7,8479	-7,8801	-7,9100	-7,9381	-7,9644	-7,9892	-8,0127	-8,0350	-8,0562	-8,0764	-8,0957	-8,1142	-8,1319	-8,1489	-8,1653	-8,1811	-8,1963	-8,2111	-8,2253	-8,2391	-8,2525	-8,2654	-8,2780	-8,2902	-8,3021	-8,3137	-8,3250	-8,3361	-	0,000
0,025	-	-6,7933	-7,0865	-7,2579	-7,3794	-7,4736	-7,5505	-7,6154	-7,6716	-7,7211	-7,7654	-7,8054	-7,8419	-7,8754	-7,9063	-7,9351	-7,9620	-7,9872	-8,0109	-8,0333	-8,0545	-8,0746	-8,0937	-8,1119	-8,1293	-8,1459	-8,1617	-8,1769	-8,1914	-8,2053	-8,2187	-8,2314	-8,2436	-8,2552	-8,2661	-8,2764	-8,2869	-8,2964	-8,3013	-8,3048	-	0,025	
0,050	-	-6,8419	-7,1273	-7,2940	-7,4121	-7,5036	-7,5782	-7,6411	-7,6955	-7,7435	-7,7862	-7,8248	-7,8599	-7,8922	-7,9219	-7,9495	-7,9753	-7,9994	-8,0220	-8,0433	-8,0634	-8,0824	-8,1004	-8,1175	-8,1338	-8,1492	-8,1639	-8,1778	-8,1911	-8,2037	-8,2156	-8,2269	-8,2374	-8,2472	-8,2562	-8,2642	-8,2709	-8,2760	-8,2782	-8,2739	-	0,050	
0,075	-	-6,8891	-7,1667	-7,3288	-7,4434	-7,5322	-7,6045	-7,6654	-7,7180	-7,7643	-7,8056	-7,8428	-7,8766	-7,9076	-7,9361	-7,9625	-7,9871	-8,0101	-8,0316	-8,0518	-8,0708	-8,0888	-8,1057	-8,1217	-8,1368	-8,1511	-8,1646	-8,1774	-8,1894	-8,2006	-8,2111	-8,2209	-8,2298	-8,2378	-8,2448	-8,2505	-8,2545	-8,2562	-8,2537	-8,2415	-	0,075	
0,100	-	-6,9368	-7,2066	-7,3639	-7,4751	-7,5611	-7,6311	-7,6901	-7,7409	-7,7856	-7,8254	-7,8611	-7,8936	-7,9233	-7,9507	-7,9759	-7,9994	-8,0212	-8,0416	-8,0607	-8,0787	-8,0955	-8,1114	-8,1262	-8,1402	-8,1534	-8,1657	-8,1773	-8,1880	-8,1979	-8,2071	-8,2153	-8,2226	-8,2288	-8,2338	-8,2372	-8,2385	-8,2367	-8,2296	-8,2096	-	0,100	
0,125	-	-6,9856	-7,2476	-7,4002	-7,5080	-7,5913	-7,6590	-7,7160	-7,7650	-7,8081	-7,8463	-7,8807	-7,9119	-7,9403	-7,9664	-7,9905	-8,0128	-8,0335	-8,0528	-8,0709	-8,0877	-8,1035	-8,1182	-8,1320	-8,1449	-8,1569	-8,1680	-8,1784	-8,1878	-8,1964	-8,2042	-8,2109	-8,2166	-8,2210	-8,2240	-8,2251	-8,2237	-8,2185	-8,2066	-8,1789	-	0,125	
0,150	-	-7,0360	-7,2901	-7,4381	-7,5425	-7,6230	-7,6884	-7,7434	-7,7907	-7,8321	-7,8689	-7,9018	-7,9317	-7,9589	-7,9838	-8,0067	-8,0278	-8,0474	-8,0656	-8,0826	-8,0983	-8,1130	-8,1266	-8,1393	-8,1511	-8,1620	-8,1719	-8,1810	-8,1893	-8,1965	-8,2029	-8,2081	-8,2121	-8,2148	-8,2158	-8,2146	-8,2105	-8,2018	-8,1853	-8,1497	-	0,150	
0,175	-	-7,0882	-7,3345	-7,4778	-7,5788	-7,6566	-7,7197	-7,7727	-7,8182	-7,8580	-7,8932	-7,9248	-7,9533	-7,9792	-7,9938	-8,0067	-8,0246	-8,0447	-8,0631	-8,0802	-8,0961	-8,1107	-8,1243	-8,1369	-8,1485	-8,1591	-8,1688	-8,1776	-8,1855	-8,1925	-8,1984	-8,2033	-8,2071	-8,2095	-8,2104	-8,2094	-8,2059	-8,1990	-8,1870	-8,1657	-8,1223	-	0,175
0,200	-	-7,1423	-7,3808	-7,5194	-7,6169	-7,6920	-7,7529	-7,8038	-7,8475	-7,8857	-7,9195	-7,9496	-7,9768	-8,0015	-8,0239	-8,0443	-8,0634	-8,0807	-8,0967	-8,1115	-8,1251	-8,1376	-8,1490	-8,1595	-8,1690	-8,1776	-8,1852	-8,1919	-8,1976	-8,2022	-8,2057	-8,2080	-8,2088	-8,2079	-8,2049	-8,1991	-8,1895	-8,1740	-8,1481	-8,0969	-	0,200	
0,225	-	-7,1983	-7,4291	-7,5629	-7,6571	-7,7294	-7,7880	-7,8369	-7,8789	-7,9154	-7,9477	-7,9764	-8,0023	-8,0257	-8,0469	-8,0663	-8,0840	-8,1003	-8,1152	-8,1288	-8,1413	-8,1527	-8,1631	-8,1725	-8,1809	-8,1883	-8,1948	-8,2002	-8,2047	-8,2080	-8,2101	-8,2108	-8,2100	-8,2073	-8,2023	-8,1942	-8,1819	-8,1630	-8,1324	-8,0734	-	0,225	
0,250	-	-7,2563	-7,4792	-7,6084	-7,6991	-7,7687	-7,8250	-7,8720	-7,9121	-7,9470	-7,9778	-8,0051	-8,0297	-8,0518	-8,0718	-8,0901	-8,1066	-8,1218	-8,1356	-8,1481	-8,1595	-8,1699	-8,1791	-8,1874	-8,1947	-8,2010	-8,2063	-8,2105	-8,2137	-8,2156	-8,2156	-8,2131	-8,2087	-8,2016	-8,1913	-8,1762	-8,1539	-8,1186	-8,0518	-	0,250		
0,275	-	-7,3161	-7,5313	-7,6558	-7,7431	-7,8100	-7,8639	-7,9089	-7,9472	-7,9805	-8,0098	-8,0358	-8,0590	-8,0798	-8,0987	-8,1157	-8,1311	-8,1451	-8,1578	-8,1693	-8,1796	-8,1889	-8,1970	-8,2042	-8,2104	-8,2155	-8,2196	-8,2227	-8,2246	-8,2252	-8,2245	-8,2222	-8,2182	-8,2119	-8,2029	-8,1903	-8,1725	-8,1467	-8,1067	-8,0321	-	0,275	
0,300	-	-7,3778	-7,5852	-7,7050	-7,7889	-7,8530	-7,9047	-7,9476	-7,9842	-8,0159	-8,0437	-8,0682	-8,0901	-8,1097	-8,1273	-8,1432	-8,1575	-8,1704	-8,1819	-8,1923	-8,2015	-8,2097	-8,2168	-8,2229	-8,2279	-8,2319	-8,2348	-8,2367	-8,2373	-8,2366	-8,2345	-8,2307	-8,2250	-8,2170	-8,2060	-8,1911	-8,1705	-8,1414	-8,0967	-8,0143	-	0,300	
0,325	-	-7,4413	-7,6408	-7,7559	-7,8364	-7,8978	-7,9472	-7,9882	-8,0230	-8,0530	-8,0793	-8,1024	-8,1230	-8,1413	-8,1577	-8,1724	-8,1855	-8,1973	-8,2078	-8,2171	-8,2252	-8,2323	-8,2383	-8,2433	-8,2472	-8,2500	-8,2518	-8,2524	-8,2518	-8,2498	-8,2463	-8,2410	-8,2337	-8,2238	-8,2108	-8,1936	-8,1704	-8,1378	-8,0884	-7,9982	-	0,325	
0,350	-	-7,5064	-7,6981	-7,8085	-7,8856	-7,9443	-7,9914	-8,0303	-8,0633	-8,0918	-8,1165	-8,1383	-8,1575	-8,1746	-8,1898	-8,2033	-8,2153	-8,2259	-8,2353	-8,2435	-8,2506	-8,2565	-8,2615	-8,2653	-8,2681	-8,2698	-8,2704	-8,2698	-8,2679	-8,2646	-8,2597	-8,2529	-8,2440	-8,2324	-8,2174	-8,1978	-8,1719	-8,1359	-8,0841	-7,9837	-	0,350	
0,375	-	-7,5731	-7,7570	-7,8627	-7,9363	-7,9923	-8,0371	-8,0741	-8,1053	-8,1321	-8,1554	-8,1757	-8,1936	-8,2094	-8,2234	-8,2357	-8,2466	-8,2561	-8,2644	-8,2715	-8,2775	-8,2824	-8,2862	-8,2889	-8,2906	-8,2912	-8,2906	-8,2888	-8,2856	-8,2810	-8,2746	-8,2664	-8,2558	-8,2424	-8,2254	-8,2036	-8,1749	-8,1355	-8,0767	-7,9708	-	0,375	
0,400	-	-7,6412	-7,8173	-7,9183	-7,9885	-8,0418	-8,0843	-8,1192	-8,1487	-8,1739	-8,1956	-8,2146	-8,2311	-8,2457	-8,2584	-8,2695	-8,2793	-8,2877	-8,2949	-8,3009	-8,3058	-8,3096	-8,3123	-8,3140	-8,3145	-8,3140	-8,3122	-8,3092	-8,3047	-8,2988	-8,2910	-8,2813	-8,2691	-8,2539	-8,2349	-8,2108	-8,1794	-8,1365	-8,0731	-7,9504	-	0,400	
0,425	-	-7,7106	-7,8789	-7,9753	-8,0421	-8,0926	-8,1328	-8,1657	-8,1934	-8,2170	-8,2372	-8,2548	-8,2700	-8,2833	-8,2948	-8,3048	-8,3134	-8,3207	-8,3267	-8,3317	-8,3355	-8,3382	-8,3398	-8,3404	-8,3398	-8,3381	-8,3352	-8,3309	-8,3252	-8,3179	-8,3088	-8,2975	-8,2837	-8,2668	-8,2458	-8,2193	-8,1852	-8,1389	-8,0708	-7,9493	-	0,425	
0,450	-	-7,7813	-7,9418	-8,0334	-8,0968	-8,1446	-8,1824	-8,2134	-8,2393	-8,2612	-8,2800	-8,2961	-8,3101	-8,3221	-8,3324	-8,3412	-8,3487	-8,3548	-8,3598	-8,3636	-8,3663	-8,3680	-8,3685	-8,3680	-8,3663	-8,3634	-8,3593	-8,3538	-8,3469	-8,3382	-8,3277	-8,3150	-8,2995	-8,2808	-8,2578	-8,2291	-8,1922	-8,1425	-8,0696	-7,9404	-	0,450	
0,475	-	-7,8530	-8,0057	-8,0926	-8,1525	-8,1976	-8,2332	-8,2622	-8,2863	-8,3066	-8,3239	-8,3386	-8,3512	-8,3619	-8,3710	-8,3787	-8,3850	-8,3900	-8,3939	-8,3966	-8,3982	-8,3998	-8,3998	-8,3982	-8,3966	-8,3938	-8,3898	-8,3845	-8,3778	-8,3696	-8,3596	-8,3477	-8,3334	-8,3164	-8,2959	-8,2709	-8,2399	-8,2003	-8,1472	-8,0696	-7,9325	-	0,475
0,500	-	-7,9256	-8,0705	-8,1527	-8,2092	-8,2516	-8,2849	-8,3119	-8,3342	-8,3529	-8,3686	-8,3820	-8,3932	-8,4027	-8,4106	-8,4171	-8,4222	-8,4262	-8,4289	-8,4305	-8,4311	-8,4305	-8,4289	-8,4262	-8,4222	-8,4171	-8,4106	-8,4027	-8,3932	-8,3820	-8,3686	-8,3529	-8,3342	-8,3119	-8,2849	-8,2516	-8,2092	-8,1527	-8,0705	-7,9256	-	0,500	
0,525	-	-7,9990	-8,1361	-8,2136	-8,2667	-8,3063	-8,3373	-8,3623	-8,3829	-8,3999	-8,4142	-8,4261	-8,4360	-8,4443	-8,4510	-8,4562	-8,4602	-8,4631	-8,4647	-8,4653	-8,4647	-8,4631	-8,4603	-8,4565	-8,4514	-8,4452	-8,4375	-8,4284	-8,4177	-8,4051	-8,3903	-8,3731	-8,3527	-8,3287	-8,2997	-8,2641	-8,2190	-8,1591	-8,0721	-7,9194	-	0,525	
0,550	-	-8,0730	-8,2023	-8,2751	-8,3248	-8,3617	-8,3904	-8,4134	-8,4321	-8,4476	-8,4603	-8,4709	-8,4795	-8,4864	-8,4919	-8,4960	-8,4989	-8,5006	-8,5011	-8,5006	-8,4990	-8,4962	-8,4924	-8,4874	-8,4813	-8,4738	-8,4650	-8,4547	-8,4427	-8,4289	-8,4126	-8,3939	-8,3719	-8,3461	-8,3151	-8,2772	-8,2294	-8,1660	-8,0744	-7,9139	-	0,550	
0,575	-	-8,1475	-8,2689	-8,3371	-8,3834	-8,4175	-8,4440	-8,4649	-8,4819	-8,4957	-8,5070	-8,5161	-8,5234	-8,5291	-8,5334	-8,5363	-8,5380	-8,5386	-8,5380	-8,5364	-8,5337	-8,5299	-8,5249	-8,5189	-8,5116	-8,5030	-8,4930	-8,4815	-8,4682	-8,4530	-8,4354	-8,4152	-8,3916	-8,3639	-8,3310	-8,2908	-8,2402	-8,1735	-8,0771	-7,9088	-	0,575	
0,600	-	-8,2223	-8,3359	-8,3994	-8,4423	-8,4737	-8,4978	-8,5168	-8,5320	-8,5442	-8,5539	-8,5616	-8,5676	-8,5720	-8,5751	-8,5769	-8,5774	-8,5769	-8,5752	-8,5725	-8,5687	-8,5638	-8,5578	-8,5506	-8,5422	-8,5325	-8,5213	-8,5086	-8,4940	-8,4774	-8,4585	-8,4367	-8,4116	-8,3821	-8,3471	-8,3047	-8,2514	-8,1812	-8,0802	-7,9041	-	0,600	
0,625	-	-8,2972	-8,4031	-8,4619	-8,5013	-8,5300	-8,5518	-8,5688	-8,5822	-8,5928	-8,6010	-8,6073	-8,6120	-8,6151	-8,6170	-8,6176	-8,6170	-8,6153	-8,61																								

TABLA A2.II. Valores de $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$ para cada par de equilibrio

$X_{C, aq}$ y X_{CA} del sistema $SrCO_3$, romboédrico- $CaCO_3$, romboédrico- H_2O

	1.000	0.975	0.950	0.925	0.900	0.875	0.850	0.825	0.800	0.775	0.750	0.725	0.700	0.675	0.650	0.625	0.600	0.575	0.550	0.525	0.500	0.475	0.450	0.425	0.400	0.375	0.350	0.325	0.300	0.275	0.250	0.225	0.200	0.175	0.150	0.125	0.100	0.075	0.050	0.025	0.000
0.000	-6.8779	-7.1790	-7.3551	-7.4800	-7.5769	-7.6561	-7.7230	-7.7810	-7.8222	-7.8779	-7.9193	-7.9571	-7.9919	-8.0241	-8.0540	-8.0821	-8.1084	-8.1332	-8.1567	-8.1790	-8.2002	-8.2204	-8.2397	-8.2582	-8.2759	-8.2929	-8.3093	-8.3251	-8.3403	-8.3551	-8.3693	-8.3831	-8.3963	-8.4094	-8.4220	-8.4342	-8.4461	-8.4577	-8.4690	-8.4801	0.000
0.025	-6.9195	-7.2127	-7.3841	-7.5056	-7.5998	-7.6767	-7.7416	-7.7978	-7.8474	-7.8916	-7.9316	-7.9681	-8.0016	-8.0325	-8.0613	-8.0882	-8.1134	-8.1371	-8.1595	-8.1807	-8.2008	-8.2199	-8.2381	-8.2555	-8.2721	-8.2879	-8.3031	-8.3176	-8.3316	-8.3449	-8.3576	-8.3698	-8.3814	-8.3923	-8.4026	-8.4121	-8.4206	-8.4275	-8.4310	0.025	
0.050	-6.9471	-7.2325	-7.3992	-7.5173	-7.6087	-7.6833	-7.7463	-7.8007	-7.8498	-7.8914	-7.9300	-7.9651	-7.9973	-8.0271	-8.0547	-8.0804	-8.1045	-8.1271	-8.1484	-8.1685	-8.1876	-8.2056	-8.2227	-8.2389	-8.2544	-8.2690	-8.2830	-8.2963	-8.3089	-8.3208	-8.3320	-8.3426	-8.3524	-8.3613	-8.3693	-8.3761	-8.3812	-8.3834	-8.3790	0.050	
0.075	-6.9701	-7.2477	-7.4097	-7.5244	-7.6131	-7.6854	-7.7493	-7.8040	-7.8533	-7.8990	-7.9413	-7.9800	-7.9973	-8.0271	-8.0547	-8.0804	-8.1045	-8.1271	-8.1484	-8.1685	-8.1876	-8.2056	-8.2227	-8.2389	-8.2544	-8.2690	-8.2830	-8.2963	-8.3089	-8.3208	-8.3320	-8.3426	-8.3524	-8.3613	-8.3693	-8.3761	-8.3812	-8.3834	-8.3790	0.075	
0.100	-6.9906	-7.2604	-7.4177	-7.5290	-7.6159	-7.6850	-7.7439	-7.7948	-7.8395	-7.8792	-7.9150	-7.9475	-7.9772	-8.0045	-8.0298	-8.0532	-8.0751	-8.0955	-8.1146	-8.1325	-8.1494	-8.1652	-8.1801	-8.1941	-8.2073	-8.2196	-8.2311	-8.2419	-8.2516	-8.2609	-8.2691	-8.2764	-8.2827	-8.2876	-8.2911	-8.2924	-8.2906	-8.2834	-8.2635	0.100	
0.125	-7.0094	-7.2714	-7.4241	-7.5319	-7.6152	-7.6829	-7.7398	-7.7889	-7.8319	-7.8702	-7.9046	-7.9357	-7.9642	-7.9903	-8.0144	-8.0367	-8.0574	-8.0767	-8.0948	-8.1116	-8.1274	-8.1421	-8.1559	-8.1688	-8.1808	-8.1919	-8.2023	-8.2117	-8.2203	-8.2280	-8.2348	-8.2405	-8.2449	-8.2479	-8.2490	-8.2476	-8.2424	-8.2305	-8.2027	0.125	
0.150	-7.0272	-7.2814	-7.4293	-7.5337	-7.6143	-7.6797	-7.7347	-7.7820	-7.8234	-7.8601	-7.8931	-7.9229	-7.9501	-7.9750	-7.9997	-8.0191	-8.0387	-8.0569	-8.0738	-8.0896	-8.1043	-8.1179	-8.1306	-8.1423	-8.1532	-8.1632	-8.1723	-8.1805	-8.1878	-8.1941	-8.1993	-8.2034	-8.2061	-8.2070	-8.2059	-8.2017	-8.1931	-8.1765	-8.1410	0.150	
0.175	-7.0442	-7.2906	-7.4339	-7.5349	-7.6127	-7.6758	-7.7288	-7.7743	-7.8140	-7.8493	-7.8809	-7.9094	-7.9353	-7.9590	-7.9807	-8.0007	-8.0192	-8.0363	-8.0522	-8.0668	-8.0804	-8.0930	-8.1046	-8.1152	-8.1249	-8.1337	-8.1416	-8.1486	-8.1545	-8.1594	-8.1632	-8.1656	-8.1665	-8.1655	-8.1620	-8.1551	-8.1431	-8.1218	-8.0784	0.175	
0.200	-7.0608	-7.2994	-7.4379	-7.5355	-7.6106	-7.6714	-7.7224	-7.7661	-7.8043	-7.8380	-7.8682	-7.8954	-7.9200	-7.9425	-7.9631	-7.9819	-7.9993	-8.0153	-8.0300	-8.0436	-8.0561	-8.0676	-8.0781	-8.0876	-8.0962	-8.1038	-8.1105	-8.1162	-8.1208	-8.1243	-8.1265	-8.1273	-8.1264	-8.1234	-8.1176	-8.1080	-8.0926	-8.0666	-8.0154	0.200	
0.225	-7.0771	-7.3078	-7.4417	-7.5359	-7.6082	-7.6667	-7.7157	-7.7576	-7.7942	-7.8264	-7.8552	-7.8811	-7.9045	-7.9257	-7.9451	-7.9628	-7.9791	-7.9940	-8.0076	-8.0201	-8.0315	-8.0419	-8.0513	-8.0597	-8.0671	-8.0736	-8.0790	-8.0835	-8.0868	-8.0889	-8.0896	-8.0888	-8.0861	-8.0811	-8.0730	-8.0607	-8.0418	-8.0112	-7.9522	0.225	
0.250	-7.0932	-7.3162	-7.4453	-7.5361	-7.6057	-7.6619	-7.7089	-7.7490	-7.7840	-7.8147	-7.8421	-7.8666	-7.8887	-7.9088	-7.9270	-7.9436	-7.9587	-7.9725	-7.9851	-7.9965	-8.0068	-8.0161	-8.0243	-8.0316	-8.0379	-8.0432	-8.0474	-8.0508	-8.0526	-8.0533	-8.0525	-8.0501	-8.0456	-8.0386	-8.0282	-8.0132	-7.9909	-7.9555	-7.8887	0.250	
0.275	-7.1093	-7.3244	-7.4489	-7.5362	-7.6031	-7.6571	-7.7020	-7.7404	-7.7731	-7.8030	-7.8289	-7.8521	-7.8730	-7.8918	-7.9089	-7.9243	-7.9383	-7.9510	-7.9625	-7.9728	-7.9820	-7.9902	-7.9974	-8.0035	-8.0087	-8.0128	-8.0158	-8.0177	-8.0184	-8.0177	-8.0154	-8.0113	-8.0051	-7.9961	-7.9834	-7.9656	-7.9399	-7.8999	-7.8253	0.275	
0.300	-7.1254	-7.3328	-7.4526	-7.5364	-7.6006	-7.6523	-7.6952	-7.7318	-7.7635	-7.7912	-7.8158	-7.8377	-7.8573	-7.8749	-7.8908	-7.9051	-7.9179	-7.9295	-7.9399	-7.9491	-7.9573	-7.9644	-7.9705	-7.9755	-7.9795	-7.9824	-7.9842	-7.9849	-7.9842	-7.9821	-7.9783	-7.9726	-7.9646	-7.9536	-7.9386	-7.9181	-7.8890	-7.8443	-7.7619	0.300	
0.325	-7.1417	-7.3412	-7.4563	-7.5368	-7.5982	-7.6476	-7.6885	-7.7233	-7.7534	-7.7797	-7.8028	-7.8234	-7.8417	-7.8581	-7.8728	-7.8859	-7.8977	-7.9082	-7.9175	-7.9256	-7.9327	-7.9387	-7.9436	-7.9476	-7.9504	-7.9522	-7.9522	-7.9522	-7.9502	-7.9466	-7.9414	-7.9341	-7.9242	-7.9112	-7.8940	-7.8708	-7.8382	-7.7888	-6.6964	0.325	
0.350	-7.1581	-7.3498	-7.4602	-7.5373	-7.5960	-7.6431	-7.6820	-7.7150	-7.7435	-7.7682	-7.7902	-7.8092	-7.8263	-7.8415	-7.8552	-7.8670	-7.8776	-7.8870	-7.8952	-7.9023	-7.9082	-7.9132	-7.9170	-7.9198	-7.9221	-7.9221	-7.9215	-7.9196	-7.9163	-7.9114	-7.9046	-7.8957	-7.8841	-7.8691	-7.8495	-7.8257	-7.7335	-6.350	0.350		
0.375	-7.1748	-7.3587	-7.4644	-7.5380	-7.5940	-7.6388	-7.6757	-7.7070	-7.7338	-7.7570	-7.7774	-7.7953	-7.8111	-7.8251	-7.8374	-7.8483	-7.8578	-7.8661	-7.8732	-7.8791	-7.8840	-7.8878	-7.8906	-7.8923	-7.8929	-7.8923	-7.8904	-7.8873	-7.8826	-7.8763	-7.8680	-7.8575	-7.8441	-7.8271	-7.8053	-7.7766	-7.7372	-7.6784	-7.5725	0.375	
0.400	-7.1917	-7.3678	-7.4688	-7.5390	-7.5922	-7.6347	-7.6697	-7.6991	-7.7243	-7.7461	-7.7650	-7.7816	-7.7961	-7.8089	-7.8201	-7.8298	-7.8382	-7.8454	-7.8514	-7.8563	-7.8601	-7.8628	-7.8644	-7.8650	-7.8644	-7.8627	-7.8596	-7.8552	-7.8492	-7.8415	-7.8317	-7.8196	-7.8044	-7.7854	-7.7613	-7.7298	-7.6870	-7.6235	-7.5099	0.400	
0.425	-7.2088	-7.3771	-7.4735	-7.5402	-7.5908	-7.6309	-7.6639	-7.6916	-7.7151	-7.7354	-7.7529	-7.7682	-7.7815	-7.7930	-7.8030	-7.8116	-7.8189	-7.8249	-7.8299	-7.8337	-7.8364	-7.8386	-7.8398	-7.8396	-7.8383	-7.8363	-7.8329	-7.8284	-7.8161	-7.8070	-7.7957	-7.7819	-7.7649	-7.7439	-7.7175	-7.6834	-7.6371	-7.5689	-7.4475	0.425	
0.450	-7.2263	-7.3868	-7.4784	-7.5418	-7.5896	-7.6275	-7.6585	-7.6843	-7.7063	-7.7250	-7.7412	-7.7551	-7.7671	-7.7774	-7.7862	-7.7937	-7.7999	-7.8048	-7.8086	-7.8114	-7.8130	-7.8135	-7.8130	-7.8113	-7.8084	-7.8043	-7.7989	-7.7919	-7.7833	-7.7727	-7.7600	-7.7445	-7.7258	-7.7028	-7.6741	-7.6372	-7.5875	-7.5147	-7.3854	0.450	
0.475	-7.2441	-7.3968	-7.4837	-7.5437	-7.5887	-7.6243	-7.6533	-7.6774	-7.6977	-7.7150	-7.7297	-7.7423	-7.7531	-7.7622	-7.7698	-7.7761	-7.7811	-7.7850	-7.7877	-7.7894	-7.7899	-7.7894	-7.7877	-7.7849	-7.7809	-7.7756	-7.7689	-7.7607	-7.7508	-7.7388	-7.7246	-7.7075	-7.6870	-7.6620	-7.6310	-7.5914	-7.5383	-7.4607	-7.3237	0.475	
0.500	-7.2622	-7.4071	-7.4893	-7.5459	-7.5882	-7.6215	-7.6485	-7.6708	-7.6895	-7.7052	-7.7186	-7.7298	-7.7393	-7.7472	-7.7537	-7.7588	-7.7628	-7.7655	-7.7672	-7.7677	-7.7672	-7.7655	-7.7628	-7.7588	-7.7537	-7.7472	-7.7393	-7.7298	-7.7186	-7.7052	-7.6895	-7.6708	-7.6485	-7.6215	-7.5882	-7.5459	-7.4893	-7.4071	-7.2622	0.500	
0.525	-7.2807	-7.4177	-7.4953	-7.5484	-7.5880	-7.6190	-7.6440	-7.6645	-7.6816	-7.6958	-7.7078	-7.7177	-7.7259	-7.7326	-7.7379	-7.7419	-7.7447	-7.7464	-7.7469	-7.7464	-7.7447	-7.7420	-7.7381	-7.7331	-7.7268	-7.7192	-7.7101	-7.6993	-7.6867	-7.6720	-7.6547	-7.6344	-7.6103	-7.5813	-7.5457	-7.5007	-7.4407	-7.3538	-7.2011	0.525	
0.550	-7.2994	-7.4287	-7.5015	-7.5512	-7.5881	-7.6168	-7.6398	-7.6585	-7.6740	-7.6867	-7.6973	-7.7059	-7.7129	-7.7183	-7.7224	-7.7253	-7.7270	-7.7275	-7.7270	-7.7254	-7.7226	-7.7188	-7.7139	-7.7077	-7.7002	-7.6914	-7.6811	-7.6691	-7.6552	-7.6390	-7.6203	-7.5983	-7.5725	-7.5415	-7.5036	-7.4558	-7.3924	-7.3008	-7.1403	0.550	
0.575	-7.3185	-7.4399	-7.5081	-7.5544	-7.5885	-7.6149	-7.6359	-7.6529	-7.6667	-7.6780	-7.6871	-7.6944	-7.7001	-7.7043	-7.7073	-7.7090	-7.7096	-7.7090	-7.7074	-7.7047	-7.7009	-7.6959	-7.6899	-7.6826	-7.6740	-7.6640	-7.6525	-7.6392	-7.6239	-7.6064	-7.5861	-7.5626	-7.5349	-7.5019	-7.4618	-7.4112	-7.3445	-7.2481	-7.0798	0.575	
0.600	-7.3379	-7.4515	-7.5150	-7.5578	-7.5893	-7.6134	-7.6324	-7.6476	-7.6597	-7.6695	-7.6772	-7.6832	-7.6876	-7.6907	-7.6924	-7.6930	-7.6924	-7.6908	-7.6881	-7.6843	-7.6794	-7.6734	-7.6662	-7.6578	-7.6481	-7.6369	-7.6241	-7.6096	-7.5930	-7.5741	-7.5523	-7.5271	-7.4977	-7.4627	-7.4202	-7.3670	-7.2968	-7.1958	-7.0197	0.600	
0.625	-7.3575	-7.4634	-7.5222	-7.5616	-7.5903	-7.6121	-7.6291	-7.6425	-7.6530	-7.6613	-7.6676	-7.6723	-7.6754	-7.6773	-7.6779	-7.6773	-7.6756	-7.6728	-7.6690	-7.6641	-7.6582	-7.6511	-7.6428	-7.6333	-7.6224	-7.6101	-7.5961	-7.5803	-7.5624	-7.5420	-7.5188	-7.4920	-7.4607	-7.4238	-7						

TABLA A2.III. Valores de $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$ para cada par de equilibrio
 $X_{C, aq}$ y X_{CA} del sistema $SrCO_3$ - $CaCO_3$ - H_2O

	1,000	0,975	0,950	0,925	0,900	0,875	0,850	0,825	0,800	0,775	0,750	0,725	0,700	0,675	0,650	0,625	0,600	0,575	0,550	0,525	0,500	0,475	0,450	0,425	0,400	0,375	0,350	0,325	0,300	0,275	0,250	0,225	0,200	0,175	0,150	0,125	0,100	0,075	0,050	0,025	0,000			
0,000	-	-6,8779	-7,1790	-7,3551	-7,4800	-7,5769	-7,6561	-7,7230	-7,7810	-7,8322	-7,8779	-7,9193	-7,9571	-7,9919	-8,0241	-8,0540	-8,0821	-8,1084	-8,1332	-8,1567	-8,1790	-8,2002	-8,2204	-8,2397	-8,2582	-8,2759	-8,2929	-8,3093	-8,3251	-8,3403	-8,3551	-8,3693	-8,3831	-8,3965	-8,4094	-8,4220	-8,4342	-8,4461	-8,4577	-8,4690	-8,4800	0,000		
0,025	-	-6,9195	-7,2127	-7,3841	-7,5056	-7,5998	-7,6767	-7,7416	-7,7978	-7,8474	-7,8916	-7,9316	-7,9681	-8,0016	-8,0325	-8,0613	-8,0882	-8,1134	-8,1371	-8,1595	-8,1807	-8,2008	-8,2199	-8,2381	-8,2555	-8,2721	-8,2879	-8,3031	-8,3176	-8,3316	-8,3449	-8,3576	-8,3698	-8,3814	-8,3923	-8,4026	-8,4121	-8,4206	-8,4275	-8,4310	0,025			
0,050	-	-6,9471	-7,2325	-7,3992	-7,5173	-7,6087	-7,6833	-7,7463	-7,8007	-7,8486	-7,8914	-7,9300	-7,9651	-7,9973	-8,0271	-8,0547	-8,0804	-8,1045	-8,1271	-8,1484	-8,1685	-8,1876	-8,2056	-8,2227	-8,2389	-8,2544	-8,2690	-8,2830	-8,2963	-8,3089	-8,3208	-8,3320	-8,3426	-8,3524	-8,3613	-8,3693	-8,3761	-8,3812	-8,3834	-8,3790	0,050			
0,075	-	-6,9701	-7,2477	-7,4097	-7,5244	-7,6131	-7,6854	-7,7464	-7,7990	-7,8453	-7,8866	-7,9238	-7,9576	-7,9885	-8,0171	-8,0435	-8,0681	-8,0911	-8,1126	-8,1328	-8,1518	-8,1698	-8,1867	-8,2027	-8,2178	-8,2321	-8,2456	-8,2584	-8,2704	-8,2816	-8,2921	-8,3019	-8,3108	-8,3188	-8,3258	-8,3315	-8,3355	-8,3372	-8,3347	-8,3225	0,075			
0,100	-	-6,9906	-7,2604	-7,4177	-7,5290	-7,6150	-7,6850	-7,7439	-7,7948	-7,8395	-7,8792	-7,9150	-7,9475	-7,9772	-8,0045	-8,0298	-8,0532	-8,0751	-8,0955	-8,1146	-8,1325	-8,1494	-8,1652	-8,1801	-8,1941	-8,2073	-8,2196	-8,2311	-8,2419	-8,2518	-8,2609	-8,2691	-8,2764	-8,2827	-8,2876	-8,2911	-8,2924	-8,2906	-8,2834	-8,2635	0,100			
0,125	-	-7,0094	-7,2714	-7,4241	-7,5319	-7,6152	-7,6829	-7,7398	-7,7889	-7,8319	-7,8702	-7,9046	-7,9357	-7,9642	-7,9903	-8,0144	-8,0367	-8,0574	-8,0767	-8,0948	-8,1116	-8,1274	-8,1421	-8,1559	-8,1688	-8,1808	-8,1919	-8,2023	-8,2117	-8,2203	-8,2280	-8,2348	-8,2405	-8,2449	-8,2479	-8,2490	-8,2478	-8,2424	-8,2305	-8,2027	0,125			
0,150	-	-7,0360	-7,2901	-7,4381	-7,5425	-7,6230	-7,6884	-7,7434	-7,7907	-7,8321	-7,8689	-7,9018	-7,9317	-7,9598	-7,9858	-8,0097	-8,0278	-8,0474	-8,0656	-8,0826	-8,0983	-8,1130	-8,1266	-8,1393	-8,1511	-8,1620	-8,1719	-8,1810	-8,1893	-8,1965	-8,2029	-8,2081	-8,2121	-8,2148	-8,2158	-8,2146	-8,2105	-8,2018	-8,1853	-8,1497	0,150			
0,175	-	-7,0882	-7,3345	-7,4778	-7,5788	-7,6566	-7,7197	-7,7727	-7,8182	-7,8580	-7,8932	-7,9248	-7,9533	-7,9792	-8,0029	-8,0246	-8,0447	-8,0631	-8,0802	-8,0961	-8,1107	-8,1243	-8,1369	-8,1485	-8,1591	-8,1688	-8,1776	-8,1855	-8,1925	-8,1984	-8,2033	-8,2071	-8,2095	-8,2104	-8,2094	-8,2059	-8,1990	-8,1870	-8,1657	-8,1223	0,175			
0,200	-	-7,1423	-7,3808	-7,5194	-7,6169	-7,6920	-7,7529	-7,8038	-7,8475	-7,8857	-7,9195	-7,9496	-7,9768	-8,0015	-8,0239	-8,0445	-8,0634	-8,0807	-8,0967	-8,1115	-8,1251	-8,1376	-8,1490	-8,1595	-8,1690	-8,1776	-8,1852	-8,1919	-8,1976	-8,2022	-8,2057	-8,2080	-8,2088	-8,2079	-8,2049	-8,1991	-8,1895	-8,1740	-8,1481	-8,0969	0,200			
0,225	-	-7,1983	-7,4291	-7,5629	-7,6571	-7,7294	-7,7880	-7,8369	-7,8789	-7,9154	-7,9477	-7,9764	-8,0023	-8,0257	-8,0469	-8,0663	-8,0840	-8,1003	-8,1152	-8,1288	-8,1413	-8,1527	-8,1631	-8,1725	-8,1809	-8,1883	-8,1948	-8,2002	-8,2047	-8,2080	-8,2101	-8,2108	-8,2100	-8,2073	-8,2023	-8,1942	-8,1819	-8,1630	-8,1324	-8,0734	0,225			
0,250	-	-7,2563	-7,4792	-7,6084	-7,6991	-7,7687	-7,8250	-7,8720	-7,9121	-7,9470	-7,9778	-8,0051	-8,0297	-8,0518	-8,0718	-8,0901	-8,1066	-8,1218	-8,1356	-8,1481	-8,1595	-8,1699	-8,1791	-8,1874	-8,1947	-8,2010	-8,2063	-8,2105	-8,2137	-8,2156	-8,2163	-8,2156	-8,2131	-8,2087	-8,2016	-8,1913	-8,1762	-8,1539	-8,1186	-8,0518	0,250			
0,275	-	-7,3161	-7,5313	-7,6558	-7,7431	-7,8100	-7,8639	-7,9089	-7,9472	-7,9805	-8,0098	-8,0358	-8,0590	-8,0798	-8,0987	-8,1157	-8,1311	-8,1451	-8,1578	-8,1693	-8,1796	-8,1889	-8,1970	-8,2042	-8,2104	-8,2155	-8,2196	-8,2227	-8,2246	-8,2252	-8,2245	-8,2222	-8,2182	-8,2119	-8,2029	-8,1903	-8,1725	-8,1467	-8,1067	-8,0321	0,275			
0,300	-	-7,3778	-7,5852	-7,7050	-7,7889	-7,8530	-7,9047	-7,9476	-7,9842	-8,0159	-8,0437	-8,0682	-8,0901	-8,1097	-8,1273	-8,1432	-8,1575	-8,1704	-8,1819	-8,1923	-8,2015	-8,2097	-8,2168	-8,2229	-8,2279	-8,2319	-8,2348	-8,2367	-8,2373	-8,2366	-8,2345	-8,2307	-8,2250	-8,2170	-8,2060	-8,1911	-8,1705	-8,1414	-8,0967	-8,0143	0,300			
0,325	-	-7,4413	-7,6408	-7,7559	-7,8364	-7,8978	-7,9472	-7,9882	-8,0230	-8,0530	-8,0793	-8,1024	-8,1230	-8,1413	-8,1577	-8,1724	-8,1855	-8,1973	-8,2078	-8,2171	-8,2252	-8,2323	-8,2383	-8,2433	-8,2472	-8,2500	-8,2518	-8,2524	-8,2518	-8,2498	-8,2463	-8,2410	-8,2337	-8,2238	-8,2108	-8,1936	-8,1704	-8,1378	-8,0884	-7,9982	0,325			
0,350	-	-7,5064	-7,6981	-7,8085	-7,8856	-7,9443	-7,9914	-8,0303	-8,0633	-8,0918	-8,1165	-8,1383	-8,1575	-8,1746	-8,1898	-8,2033	-8,2153	-8,2259	-8,2353	-8,2435	-8,2506	-8,2565	-8,2615	-8,2653	-8,2681	-8,2698	-8,2704	-8,2698	-8,2679	-8,2646	-8,2597	-8,2529	-8,2440	-8,2324	-8,2174	-8,1978	-8,1719	-8,1359	-8,0818	-7,9837	0,350			
0,375	-	-7,5731	-7,7570	-7,8627	-7,9363	-7,9923	-8,0371	-8,0741	-8,1053	-8,1321	-8,1554	-8,1757	-8,1936	-8,2094	-8,2234	-8,2357	-8,2466	-8,2561	-8,2644	-8,2719	-8,2775	-8,2824	-8,2862	-8,2899	-8,2906	-8,2912	-8,2904	-8,2888	-8,2856	-8,2810	-8,2746	-8,2664	-8,2558	-8,2424	-8,2254	-8,2036	-8,1749	-8,1365	-8,0767	-7,9708	0,375			
0,400	-	-7,6412	-7,8173	-7,9183	-7,9885	-8,0418	-8,0843	-8,1192	-8,1487	-8,1739	-8,1956	-8,2146	-8,2311	-8,2457	-8,2584	-8,2696	-8,2793	-8,2877	-8,2949	-8,3005	-8,3056	-8,3103	-8,3145	-8,3184	-8,3219	-8,3252	-8,3277	-8,3296	-8,3302	-8,3298	-8,3280	-8,3240	-8,3181	-8,3099	-8,2984	-8,2831	-8,2641	-8,2390	-8,2119	-8,1794	-8,1365	-8,0731	-7,9594	0,400
0,425	-	-7,7106	-7,8789	-7,9753	-8,0421	-8,0926	-8,1328	-8,1657	-8,1934	-8,2170	-8,2372	-8,2548	-8,2700	-8,2833	-8,2948	-8,3048	-8,3134	-8,3207	-8,3267	-8,3317	-8,3355	-8,3382	-8,3398	-8,3404	-8,3398	-8,3381	-8,3352	-8,3309	-8,3252	-8,3179	-8,3088	-8,2975	-8,2837	-8,2668	-8,2458	-8,2193	-8,1852	-8,1389	-8,0708	-7,9493	0,425			
0,450	-	-7,7813	-7,9418	-8,0334	-8,0968	-8,1446	-8,1824	-8,2134	-8,2393	-8,2612	-8,2800	-8,2961	-8,3101	-8,3221	-8,3324	-8,3412	-8,3487	-8,3548	-8,3598	-8,3636	-8,3663	-8,3680	-8,3685	-8,3680	-8,3663	-8,3634	-8,3593	-8,3538	-8,3469	-8,3382	-8,3277	-8,3150	-8,2995	-8,2808	-8,2578	-8,2291	-8,1922	-8,1425	-8,0696	-7,9404	0,450			
0,475	-	-7,8530	-8,0057	-8,0926	-8,1525	-8,1976	-8,2332	-8,2622	-8,2863	-8,3066	-8,3239	-8,3386	-8,3512	-8,3619	-8,3710	-8,3787	-8,3850	-8,3900	-8,3939	-8,3966	-8,3982	-8,3988	-8,3982	-8,3966	-8,3938	-8,3898	-8,3845	-8,3778	-8,3696	-8,3596	-8,3477	-8,3334	-8,3164	-8,2959	-8,2709	-8,2399	-8,2003	-8,1472	-8,0696	-7,9325	0,475			
0,500	-	-7,9256	-8,0705	-8,1527	-8,2092	-8,2516	-8,2849	-8,3119	-8,3342	-8,3529	-8,3686	-8,3820	-8,3932	-8,4027	-8,4106	-8,4171	-8,4222	-8,4262	-8,4289	-8,4305	-8,4311	-8,4305	-8,4289	-8,4262	-8,4222	-8,4171	-8,4106	-8,4027	-8,3932	-8,3820	-8,3686	-8,3529	-8,3342	-8,3119	-8,2849	-8,2516	-8,2092	-8,1527	-8,0705	-7,9256	0,500			
0,525	-	-7,9990	-8,1361	-8,2136	-8,2667	-8,3063	-8,3373	-8,3623	-8,3829	-8,3999	-8,4142	-8,4261	-8,4360	-8,4443	-8,4510	-8,4562	-8,4602	-8,4631	-8,4647	-8,4653	-8,4647	-8,4631	-8,4603	-8,4565	-8,4514	-8,4452	-8,4375	-8,4284	-8,4177	-8,4051	-8,3903	-8,3731	-8,3527	-8,3287	-8,2997	-8,2641	-8,2190	-8,1591	-8,0721	-7,9194	0,525			
0,550	-	-8,0730	-8,2023	-8,2751	-8,3248	-8,3617	-8,3904	-8,4134	-8,4321	-8,4476	-8,4603	-8,4709	-8,4795	-8,4864	-8,4919	-8,4960	-8,4989	-8,5006	-8,5011	-8,5006	-8,4990	-8,4962	-8,4924	-8,4874	-8,4813	-8,4738	-8,4650	-8,4547	-8,4427	-8,4288	-8,4126	-8,3939	-8,3719	-8,3461	-8,3151	-8,2772	-8,2294	-8,1660	-8,0744	-7,9139	0,550			
0,575	-	-8,1475	-8,2689	-8,3371	-8,3834	-8,4175	-8,4440	-8,4649	-8,4819	-8,4957	-8,5070	-8,5161	-8,5234	-8,5291	-8,5334	-8,5363	-8,5380	-8,5386	-8,5380	-8,5364	-8,5337	-8,5299	-8,5249	-8,5189	-8,5116	-8,5030	-8,4930	-8,4815	-8,4682	-8,4530	-8,4354	-8,4152	-8,3916	-8,3639	-8,3310	-8,2908	-8,2402	-8,1735	-8,0771	-7,9088	0,575			
0,600	-	-8,2223	-8,3359	-8,3994	-8,4423	-8,4737	-8,4978	-8,5168	-8,5320	-8,5442	-8,5539	-8,5616	-8,5676	-8,5720	-8,5751	-8,5769	-8,5774	-8,5769	-8,5752	-8,5725	-8,5687	-8,5638	-8,5578	-8,5506	-8,5422	-8,5325	-8,5213	-8,5086	-8,4940	-8,4774	-8,4585	-8,4367	-8,4116	-8,3821	-8,3471	-8,3047	-8,2514	-8,1812	-8,0802	-7,9041	0,600			
0,625	-	-8,2972	-8,4031	-8,4619	-8,5013	-8,5300	-8,5518	-8,5688	-8,5822	-8,5928	-8,6010	-8,6073	-8,6120	-8,6151	-8,6170	-8,6176	-8,6170	-8,6153	-8,6126	-8,6087	-8,6038	-8,5979	-8,5908	-8																				

Apéndice 3. Representación de distintos estados termodinámicos en el plano $X_{C, aq}$ - X_{CA} : una digresión.

A3.1.- Saturación estequiométrica

A3.2.- Saturación estequiométrica mínima

A3.3.- Saturación de los miembros finales puros

A3.4.- Saturación primaria

A3.5.- Otros estados de saturación

En los últimos años se han realizado numerosos estudios sobre distintos aspectos de los procesos de cristalización y de disolución en sistemas SS-SA. Como consecuencia de ello, y debido al comportamiento complejo observado en este tipo de sistemas, se han definido diversos estados de saturación, los cuales han sido extensamente revisados por Glynn y Reardon (1990). En este apartado se resumen los más importantes y se muestran su representación sobre la versión mejorada del diagrama de Roozeboom que se ha descrito en el capítulo 2.

A.3.1.- Saturación estequiométrica

Como se vio en el capítulo dedicado a la termodinámica de los sistemas SS-SA, las ecuaciones (2.1) y (2.2) describen el equilibrio termodinámico de un sistema SS-SA. Sin embargo, de acuerdo con Thorterson y Plummer (1977), en sistemas geológicos de baja temperatura rara vez se alcanza el equilibrio termodinámico. Estos autores argumentan que en lugar de ello, la composición de la solución sólida permanece invariable durante las reacciones producidas entre la fase sólida y la fase acuosa. En particular, una solución sólida que se está disolviendo en el seno de una fase acuosa no alcanza el equilibrio en una escala de tiempo observable. En lugar de ello, la disolución se “frena”, al menos temporalmente, cuando la fase acuosa alcanza un punto de “saturación estequiométrica” con respecto a la fase sólida. El término *Saturación Estequiométrica* se refiere por tanto a un estado de equilibrio entre una fase

acuosa y una solución sólida "en situaciones donde, debido a restricciones cinéticas, la composición de la fase sólida permanece invariable, aunque esta fase sólida pueda formar parte de una serie composicional continua" (Thorstenson and Plummer, 1977).

De acuerdo con estos autores, una fase sólida de composición $B_{1-x}C_xA$ en contacto con una fase acuosa se disolverá congruentemente hasta que se alcance la saturación estequiométrica (el término "disolución congruente" únicamente indica que la transferencia de iones entre la fase sólida y la acuosa ocurre en la misma proporción del sólido). Si se eliminan las restricciones cinéticas (recristalización o precipitación de una fase secundaria), el mineral podrá disolverse incongruentemente hasta alcanzar el equilibrio termodinámico.

En la figura A3.1, la curva discontinua *a-b*, contenida en la superficie de saturación, aporta una serie de posibles composiciones acuosas ($X_{B, aq}$, $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$) que satisfacen la condición de saturación estequiométrica con respecto a un sólido de composición $B_{0,9}C_{0,1}A$.

A3.2.- Saturación estequiométrica mínima

Un caso especial de saturación estequiométrica es el alcanzado por la disolución de un sólido composicionalmente homogéneo en agua destilada. En este caso concreto, se cumple la condición $X_{B, aq}=1-X$ ($=X_{BA}$) y la representación de este estado coincide con el valor mínimo de la curva de saturación estequiométrica para una fase sólida determinada. Para una solución sólida de composición $B_{0,9}C_{0,1}A$ este valor vendrá definido por el punto *h*. La serie de posibles pares solución sólida-solución acuosa ($X_{B, aq}$, X_{BA} , $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)_{sat.}}$) que cumplen la condición de saturación estequiométrica mínima aparece representado por la curva discontinua *c-d* de la superficie de saturación. Es interesante mencionar que los valores mínimos de la superficie de saturación proyectada sobre el plano $\text{Log}\Sigma\Pi$ - X_{CA} (curva *d-e*) también define este estado.

A3.3.- Saturación de los miembros finales puros

Glynn y Reardon (1990) definen este estado como la saturación de una solución acuosa con respecto a uno de los miembros finales de la solución sólida. La representación de estos estados en la superficie de saturación, $\Sigma\Pi_{CA}$, $\Sigma\Pi_{BA}$ vendrá definida por las curvas discontinuas *c-e* y *d-f*. El mínimo valor que alcanzan $\Sigma\Pi_{CA}$ y $\Sigma\Pi_{BA}$ coincide con los términos extremos de la solución acuosa, $X_{CA, aq}=1$ y $X_{CA, aq}=0$, respectivamente. Estos valores serán iguales a K_{CA} y K_{BA} , ya que en este caso concreto se cumple que $\Sigma\Pi_{CA}=[A^-][C^+]=K_{CA}$ y $\Sigma\Pi_{BA}=[A^-][B^+]=K_{BA}$. Además, estos dos puntos son los únicos de toda la curva que cumplen la condición de equilibrio termodinámico. Por otra parte, a medida que nos vamos alejando de un término extremo de la solución acuosa, el valor de $\Sigma\Pi_{CA}$ y $\Sigma\Pi_{BA}$ aumenta progresivamente, alcanzando un valor infinito en el otro término extremo de la solución acuosa (ello resulta lógico, pues cualquier solución acuosa que solamente contenga los iones A^- y B^+ estará siempre subsaturada con respecto a un sólido CA).

A3.4.- Saturación primaria

Este estado, descrito por Wollast y Reinhard-Derie (1977), Garrels y Wollast (1978) y Denis y Michard (1983), se define como el estado alcanzado durante la disolución congruente de una solución homogénea en el que dicha solución acuosa está saturada con respecto a una fase sólida secundaria. Dicha fase tendrá, generalmente, una composición diferente de la del sólido que se está disolviendo. Este estado corresponde a un estado de equilibrio metaestable, ya que la solución acuosa está en equilibrio con una fase secundaria, pero no con respecto al sólido que se está disolviendo. Esto es así, excepto para el caso de la disolución de un sólido puro (CA o BA), o de una composición alotrópica que poseen algunas soluciones sólidas (punto en el que la curva de solidus y solutus coinciden). La representación de dicho estado en el gráfico de Roozeboom, vendrá definido por las curvas continuas *c-c'* y *d-d'* y coincide, por tanto, con los

pares X_{CA} , $X_{C, aq}$ que definen el equilibrio termodinámico. Por otra parte, dicho estado coincide con la curva de solutus del diagrama de Lippmann.

A3.5.- Otros estados de saturación

Es posible definir otros estados de equilibrio, tales como el **estado de saturación producido por mezcla de soluciones**, los cuales pueden representarse también en el diagrama de Roozeboom. Así, por ejemplo, la curva discontinua $g-h$ contenida en la superficie de saturación nos da la serie de posibles composiciones de la solución sólida ($X_{B, aq}$, $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}_{sat.}$) que cumplen la condición del estado de saturación de una solución producida por mezcla de soluciones de composición $X_{C, aq}=0,25$. El **mínimo estado de saturación producido por mezcla de soluciones**, es decir, el primer estado de saturación de una solución acuosa con respecto a una solución sólida, producido durante la evaporación de la fase acuosa, viene representado por el punto j . Las series de posibles pares solución sólida-solución acuosa ($X_{B, aq}$, X_{BA} , $\Sigma\Pi_{(B_{1-x}C_xA)}_{sat.}$) que cumplen la condición de **mínimo estado de saturación producido por mezcla de soluciones** define la curva sólida $c-d$. Este estado, similar al **estado de saturación primaria**, coincide con la curva de solutus y, por tanto, satisface la condición de equilibrio termodinámico. Es posible alcanzar estados de saturación similares por evaporación.

La representación de todos los estados de saturación mencionados, y en particular, la saturación estequiométrica, definen también la superficie de saturación. Sin embargo, estos estados se refieren a un proceso en particular. Por ejemplo, la disolución congruente de una fase de composición homogénea (en donde se asume que la solución sólida se comporta como un sólido monocomponente de composición invariable), la evaporación de una solución acuosa, la mezcla de varias soluciones acuosas, etc. Sin embargo, el **estado de saturación de cualquier miembro de la solución sólida** es un estado general

que no alude a ningún proceso concreto y se define independientemente de la presencia o no de un sólido en la solución.

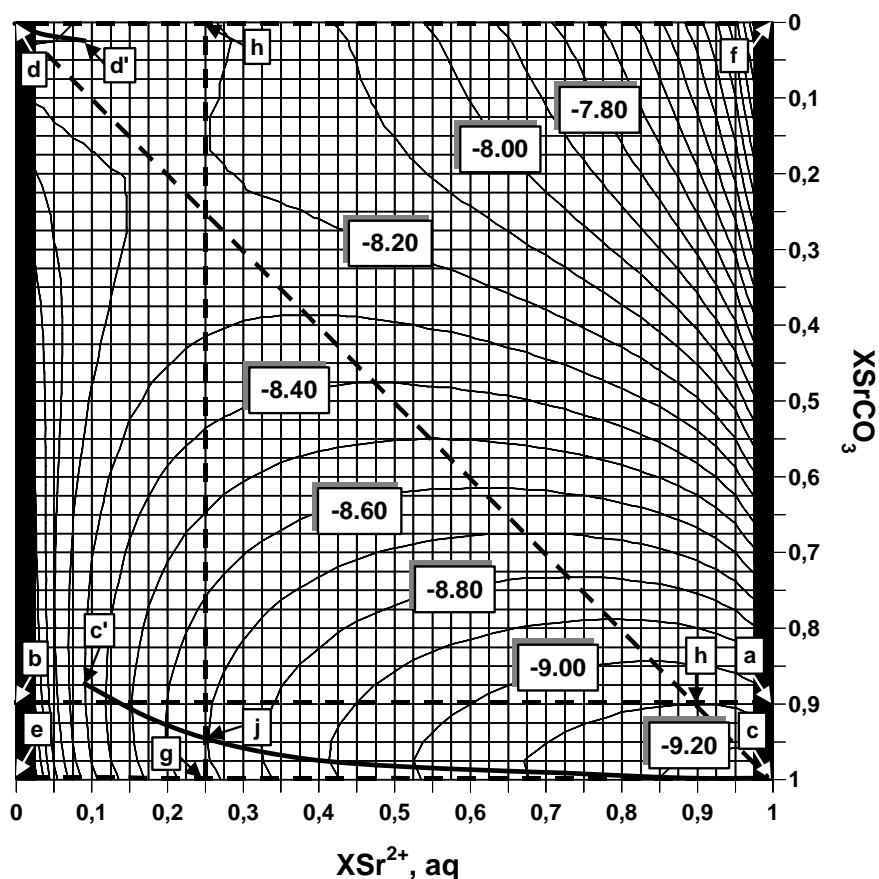


Figura A3.1. Representación de los diferentes estados de equilibrio en el nuevo diagrama de Roozeboom. La curva discontinua $a-b$ contenida en la superficie de saturación indica la serie de posibles composiciones acuosas que satisfacen la condición de *saturación estequiométrica* con respecto a un sólido $Sr_{0.9}Ca_{0.1}CO_3$. La curva $c-d$ en la superficie de sobresaturación muestra la serie de posibles pares solución acuosa-solución sólida que cumplen la condición de *saturación estequiométrica mínima*. Las curvas sólidas $c-c'$ y $d-d'$ representa la serie de posibles pares solución sólida solución acuosa que satisfacen la condición de *saturación primaria*. La curva discontinua $c-e$ y $d-f$ representa la *saturación de los miembros finales puros*. La curva discontinua $g-h$ ofrece la serie de posibles composiciones del sólido que cumplen la condición del *estado de saturación producido por la evaporación de una solución acuosa* de composición $X_{Sr, aq} = 0.25$.

Apéndice 4. Método de Sverjensky y Molling.

Uno de los principales problemas con los que se enfrentan los geoquímicos a la hora de modelizar los sistemas SS-SA es la dificultad y, a veces, la imposibilidad de obtener por medios experimentales los valores de la energía libre de Gibbs de numerosos sólidos cristalinos y, por tanto, de sus productos de solubilidad. Esta dificultad se debe principalmente a la existencia de otros polimorfos más estables que la fase en cuestión bajo determinadas condiciones de P y T.

Debido a esta falta de información, a lo largo de los últimos años se han propuesto numerosos métodos indirectos de estimación de la energía libre de Gibbs o de la entalpía de formación de dichos sólidos. Sin embargo, la mayoría de estos métodos están sujetos a importantes incertidumbres, generalmente superiores a $\pm 20\text{-}40 \text{ KJ mol}^{-1}$. Sin embargo, el método propuesto por Sverjensky y Molling (1992) permite estimaciones mucho más precisas de los productos de solubilidad. Este método se aplica a sólidos que presentan cationes divalentes en su composición y es el que ofrece mejores resultados, con incertidumbres inferiores a $\pm 4 \text{ KJ mol}^{-1}$ en la mayoría de las fases estudiadas. Este método ha sido contrastado en más de 40 sólidos pertenecientes a 8 familias estructurales diferentes (óxidos hidróxidos, carbonatos, fluoruros, cloruros y sulfatos) con cationes divalentes correspondientes a distintas regiones de la tabla periódica (Ba^{2+} , Ca^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Eu^{2+} , Hg^{2+} , Ra^{2+} , Ni^{2+} , UO_2^{2+} , etc.). Su uso en la predicción de las energías libres de Gibbs en estado estándar de formación de numerosos compuestos con una estructura cristalina específica ha quedado plenamente validado.

La aproximación propuesta por Sverjensky y Molling (1992) consiste básicamente en establecer una correlación lineal entre las energías libres de Gibbs de formación en estado estándar obtenidas experimentalmente para

distintos sólidos isoestructurales, AB . Dicha correlación viene determinada empíricamente por la ecuación:

$$\Delta G_{f,AB}^0 = a_{AB}\Delta G_{n,B^{2+}}^0 + b_{AB} + \beta_{AB}r_{M^{2+}} \quad (A4.1)$$

en donde, a_{AB} , b_{AB} y β_{AB} son coeficientes característicos de una determinada estructura cristalina y $r_{B^{2+}}$ representa el radio de B con un determinado estado de coordinación. El parámetro $\Delta G_{n,B^{2+}}^0$ representa una corrección de la energía libre de formación en el estado estándar del catión B^{2+} y se deriva, en última instancia, del radio electrostático del catión en estado acuoso, $r_{B^{2+}}$.

Una vez obtenidos los parámetros de regresión a_{AB} , b_{AB} y β_{AB} comunes a una misma familia de compuestos isoestructurales, se procede a calcular el valor teórico de $\Delta G_{f,AB}^0$ para cada sólido cristalino y a compararlo con el valor experimental. En el caso particular de los carbonatos, las discrepancias existentes entre los valores de $\Delta G_{f,AB}^0$ obtenidos experimentalmente y los teóricos son mínimas, siempre inferiores a $\pm 1,6 \text{ kJmol}^{-1}$ (¡menos de un 0,2%!). La tabla A4.I recoge estos valores.

El siguiente paso consiste pues, en estimar la estabilidad de determinados sólidos cristalinos cuyos valores de energía libre de Gibbs resultan difíciles, si no imposibles, de obtener experimentalmente. Tal es el caso de los carbonatos de estroncio, de plomo y bario con estructura tipo calcita cuyo producto de solubilidad vendrá determinado por la ecuación (2.5), que expresada de forma extendida:

$$K_{MeCO_3, \text{romboédrico}} = \left(\Delta G_{fMeCO_3, \text{romboédrico}(s)} - \Delta G_{fMe^{2+}(aq)}^0 - \Delta G_{fCO_3(aq)}^0 \right) / RT \ln 10 \quad (A4.2)$$

Sustituyendo los valores teóricos de energía y los obtenidos experimentalmente (Cox et al., (1989) y Berg y Vanderzee (1978)) en la ecuación (A4.2), se obtiene el valor de $K_{MeCO_3, \text{romboédrico}}$ (ver tabla A4.II).

TABLA A4.I. Valores de ΔG_f (experimental), ΔG_f (teórica) y la diferencia entre ambos expresados en kJ mol^{-1})

FASE	COMPUESTO	ΔG_f (experimental)	ΔG_f (teórica)	ΔG (exper.)- ΔG (teor.)
CALCITA	CaCO_3	-1129,18	-1129,68	0,50
	MgCO_3	-1029,68	-1030,10	0,42
	MnCO_3	-818,22	-816,72	-1,51
	CdCO_3	-669,40	-669,44	0,04
	ZnCO_3	-731,53	-732,61	1,09
	FeCO_3	-679,52	-679,48	-0,04
ARAGONITO	CaCO_3	-1128,34	-1129,26	0,92
	BaCO_3	-1132,19	-1133,03	0,84
	SrCO_3	-1140,59	-1138,88	-1,71
	PbCO_3	-625,34	-625,5	0,17

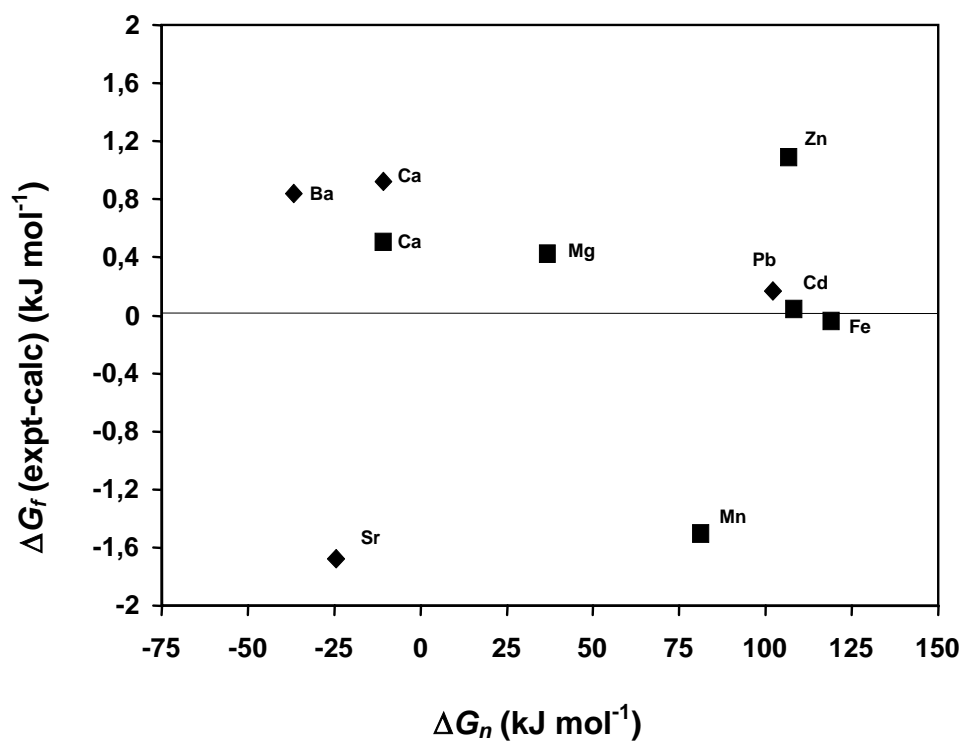


Figura A4.1. Diferencia entre los valores de la energía libre de Gibbs de formación en estado estándar experimentales y calculados de carbonatos MCO_3 con estructura tipo aragonito 6 y tipo calcita +.

Tabla A4.II. Valores de ΔG_f^0 de los iones Ca^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} y CO_3^{2-} y los carbonatos romboédricos de Ca, Ba y Sr.

Ion	$\Delta G_{f, \text{ion}}^0$ (kJ mol ⁻¹)	$\Delta G_{f, \text{MeCO}_3, \text{rhom}}^0$ (kJ mol ⁻¹)	$K_{\text{MeCO}_3, \text{rhom}}$
Ca^{2+}	-552.79	-1129.26	$10^{-8.48}$
Ba^{2+}	-555.34	-1113.36	$10^{-5.26}$
Sr^{2+}	-559,48	-1130,94	$10^{-7,62}$
CO_3^{2-}	-527,98	--	--